

Original document

# LIGHT EMITTING ELEMENT AND ITS FABRICATING METHOD, VISIBLE LIGHT EMITTING DEVICE

Publication number: JP2002170993

Publication date: 2002-06-14

Inventor: ISHIZAKI JUNYA; YAMADA MASAHIRO

Applicant: SHINETSU HANDOTAI KK

Classification:

- international: **H01L33/00; H01L33/00**; (IPC1-7): H01L33/00;  
C01G9/00; C01G15/00; C09K11/08; C09K11/55;  
C09K11/62; H01L21/205; H05B33/10; H05B33/14

- european:

Application number: JP20000366118 20001130

Priority number(s): JP20000366118 20001130

Also published as:

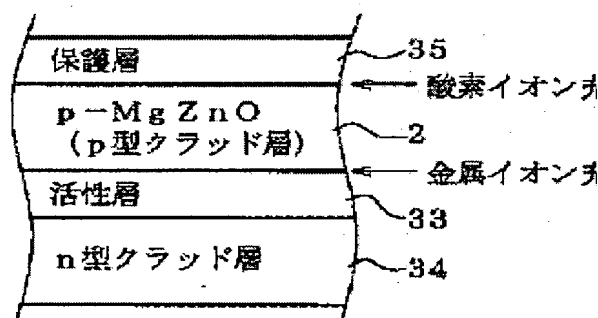
EP1349217 (A)  
WO0245179 (A)  
US2004051109  
CN1478306 (A)

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error](#)

## Abstract of JP2002170993

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a light emitting element in which an emission layer part can be grown at a relatively low temperature using a small quantity of rare metal and high luminance emission can be ensured in blue light region and UV region. **SOLUTION:** The light emitting element 1 has an emission layer part where a p-type clad layer 2, an active layer 33 and an n-type clad layer 34 are formed sequentially in this order and the p-type clad layer 2 comprises a p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer ( $0 < x \leq 1$ ). When that layer is formed by MOVPE method, missing of oxygen can be suppressed effectively during film deposition and a p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer having good characteristics can be obtained.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: **EP1349217**

## TECHNICAL FIELD

[0001] This invention relates to a semiconductor-base, light emitting device, in particular to a light emitting device suitable for blue light emission or ultraviolet emission, a method of fabricating the same and a visible-light emitting apparatus using an ultraviolet emitting device.

## BACKGROUND ART

[0002] There have long been demands for high-luminance, light emitting device capable of causing wavelength emission in the blue light region. Such light emitting device has recently realized by using AlGaInN-base materials. Rapid progress has also been made in applying the device to full-color, light emitting apparatuses or to display apparatuses by combining it with red and green high-luminance, light emitting devices.

[0003] Use of the AlGaInN-base material, however, inevitably raises the costs because the material contains Ga and In as major components, both of which are relatively rare metals. Another one of the problems of the material is that the growth temperature thereof is as high as 700 to 1,000 DEG C, and consumes a considerably large amount of energy for the production. This is undesirable not only in terms of cost reduction, but also in terms of being against the stream of the times where discussions on energy saving and suppression of global warming are prevailing.

[0004] Therefore a subject of the invention is to provide a light emitting device wherein a light emitting layer portion thereof is obtainable using a less amount of rare metals, can be grown at relatively low temperature, and ensuring high-luminance light emission in the blue light region or further in the ultraviolet region, a method of fabricating such device, and a visible-light emitting apparatus using semiconductor ultraviolet emitting devices.

## DISCLOSURE OF THE INVENTION

[0005] As a solution for the aforementioned problem, a light emitting device of the invention has a light emitting layer portion in which an n-type cladding layer, an active layer and a p-type cladding layer stacked in this order, and the p-type cladding layer is composed of a p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  (where,  $0 < x < 1$ ) layer.

[0006] A method of fabricating a light emitting device of the invention is to fabricate the aforementioned light emitting device, wherein the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer is formed by the metal organic vapor-phase epitaxy process.

[0007] As for light emitting material used for blue-light or ultraviolet emission, ZnO has been known as a possible candidate alternative to AlGaInN. ZnO-base oxide semiconductor material, however, tends to cause oxygen deficiency and thus intrinsically tends to have an n-type conductivity, so that it has generally been assumed as being difficult to make this material have a p-type conductivity which is indispensable for composing a light emitting device. If a p-type ZnO should be obtained anyhow, it is impossible to achieve a sufficient barrier height against the p-type carrier at the interface with the active layer since the upper energy level of the valence band in ZnO is relatively high, and this may lower the emission efficiency.

[0008] Thus in the invention, a composite oxide in which a part of Zn in ZnO is substituted with Mg is expressed as  $\text{MgxZn1-xO}$  ( $0 < x \leq 1$ : the composite oxide may occasionally be abbreviated as Mg; hereinafter, but this never means  $\text{Mg:Zn:O} = 1:1:1$ ) is used as a constituent of the p-type cladding layer. MgZnO, the band gap energy  $E_g$  of the oxide expands since the upper energy level  $E_v$  of the valence is lowered by the containment of Mg. This increases the barrier height against the p-type carrier at the interface with the active layer, and raises the emission efficiency.

[0009] To ensure the above-described effect, oxygen-deficiency concentration in the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer is preferably reduced to as low as  $10/\text{cm}^3$  or below. It is therefore effective to adopt the metal organic vapor-phase epitaxy process as a vapor-phase growth process for forming the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer. Other vapor-phase growth processes such as RF sputtering and molecular beam epitaxy (MBE) proceeded under a pressure of the growth atmosphere of as low as  $1.33 \times 10^{-2}$  to  $1.33 \text{ Pa}$  ( $10^{-4}$  to  $10^{-2}$  Torr), so that it is very difficult to prevent the oxygen deficiency from generating, and is thus practically impossible to form the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer. On the contrary, in the vapor-phase growth based on the MOVPE process, oxygen partial pressure during the growth can arbitrarily be changed, that the oxygen desorption and consequent oxygen deficiency can effectively be prevented from occurring by raising the atmospheric pressure to a certain extent. As a consequence, the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer, in particular the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer having an oxygen deficiency concentration of  $10/\text{cm}^3$  or less which could not be attained in the conventional process, can be realized. The lower the oxygen deficiency concentration, the better (that is, not precluded from becoming  $0/\text{cm}^3$ ).

[0010] Japanese Laid-Open Patent Publication No. 11-168262 discloses a two-dimensional-array planar light emitting apparatus using a light emitting layer portion composed of the AlGaInN-base material composed of oxides of Zn and Mg, or alloy thereof. This publication discloses not only an embodiment in which the light emitting layer portion is used as a visible light emitting source, but also a full-color device in which the light emitting layer portion is composed as a ultraviolet emitting source so as to allow the fluorescent material layers of the individual colors to be excited for light emission by the ultraviolet radiation. Japanese Laid-Open Patent Publication No. 11-168262, however, only describes that the light emitting layer portion composed of oxides of Zn and Mg, or alloy thereof is epitaxially grown on a substrate, and no description is made on any constitution of the light emitting layer portion including the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer, and any specific method of forming the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer.

[0011] By carrying out formation of the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer based on the MOVPE process in a growth atmosphere conditioned at a pressure of  $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$  (10 Torr) or above, oxygen deficiency during film formation can more effectively be prevented from occurring, and the p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer with excellent characteristics can be obtained. In this case, it is more preferable to set the oxygen partial pressure (assuming that any oxygen-containing molecules other than  $\text{O}_2$  are to be included after converting the contained oxygen into  $\text{O}_2$ ) to  $1.33 \times 10^3 \text{ Pa}$  (10 Torr) or above.

[0012] By using such p-type  $\text{MgxZn1-xO}$  layer as the p-type cladding layer, a light emitting device capable of high-luminance light emission in the blue light region or in the ultraviolet region can readily be fabricated. Because the p-type cladding layer does not contain rare metals such as Ga and In as major components, the amount of use of such rare metals in the light emitting layer portion as a whole can be reduced, and the light emitting device can thus be fabricated at low costs. Since the  $\text{MgxZn1-xO}$  layer can be grown in the vapor phase at relatively low temperatures, the process is also effective in terms of cost saving.

[0013] To make the  $\text{MgxZn1-xO}$  layer as p-type, it is necessary to add an appropriate p-type dopant. As the p-type dopant, any one or more selected from the group consisting of N, Ga, Al, In, Li, Si, C and the like can be used. Among these, use of in particular N is effective in terms of obtaining desirable p-type characteristics. It is also effective to use, as a metal dopant, one or more selected from the group consisting of Ga, Al, In and Li, and particularly Ga. Use of these metals together with N can further ensure achievement of the desirable p-type characteristics. Even when Ga or In is used, no problem in cost increase or so will arise since the amount of use thereof is extremely small.

[0014] To ensure a sufficient level of emission characteristics, p-type carrier concentration of the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer is preferably adjusted to  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  to  $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ . The p-type carrier concentration less than  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  may make it difficult to obtain a sufficient emission luminance. On the other hand, the p-type carrier concentration exceeding  $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  makes the amount of p-type carrier to be injected into the active layer excessive, and consequently increases p-type carriers that do not contribute for light emission by diffusing back to the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer or by entering the n-type cladding layer coming over the potential barrier, to thereby degrade the emission efficiency.

[0015] Next, a visible-light emitting apparatus of the invention has a light emitting device of the invention composed as a semiconductor ultraviolet emitting device, that is, a semiconductor ultraviolet emitting device having a light-emitting layer portion in which an n-type cladding layer, an active layer and a p-type cladding layer are stacked in this order and the p-type cladding layer is composed of a p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  (where,  $0 < x \leq 1$ ) layer, and a fluorescent material which emits visible light as being irradiated by ultraviolet radiation from the semiconductor ultraviolet emitting device.

[0016] Conventionally, fluorescent lamps are widely used as the visible-light emitting apparatus. Fluorescent lamps, however, suffer from the drawbacks below:

- the service life comes to the end within a relatively early stage since ultraviolet radiation is generated based on cathode discharge;
- high voltage and large power consumption necessary;
- additional peripheral circuit such as stabilizer and starter necessary; and
- the lamps will be more repelled in the future from the viewpoint of environmental preservation since disposal of them will release mercury which has been enclosed as a ultraviolet emission source in the tubes.

[0017] On the contrary, the visible-light emitting apparatus of the invention shows only a small time dependent degradation and consequently has a long service life since the semiconductor light emitting device is used as a ultraviolet emission source, and can simplify the circuit constitution since the apparatus is capable of continuous light emission if only provided basically with a current supply circuit thereof. Moreover, the apparatus does not need high voltage, and thus causes only a small power consumption by virtue of its small resistance loss. The light emitting apparatus can be realized in an ecologically clean manner since it does not use any substances such as mercury undesirable from the viewpoint of environmental preservation. Use of the light emitting device of the invention as a ultraviolet emitting device is advantageous in cost saving, and further energy saving can be achieved by virtue of its high ultraviolet emission efficiency.

## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a conceptual drawing of the light emitting device of the invention;  
Fig. 2 is a schematic drawing of a crystal structure of  $\text{MgZnO}$ ;  
Fig. 3 is a schematic drawing of an arrangement of the metal ions and oxygen ions of the  $\text{MgZnO}$  layer;  
Fig. 4 is a schematic drawing of a status in which oxygen disorption possibly occurs during formation of the  $\text{MgZnO}$  layer is suppressed by the atmospheric pressure;  
Fig. 5A is a schematic diagram of the  $\text{MgZnO}$  layer formed as a single crystal layer;  
Fig. 5B is a schematic drawing of the  $\text{MgZnO}$  layer formed as a c-axis-oriented polycrystal layer;  
Fig. 6 is a schematic sectional view showing a first embodiment of the light emitting device according to the invention;  
Fig. 7 is a schematic sectional view showing a second embodiment of the light emitting device according to the invention;

Fig. 8A is a schematic band chart of a light emitting device using a junction structure of type-I and type-II band lineups;  
Fig. 8B is a schematic band chart of another light emitting device using a junction structure of type-I and type-II band lineups;  
Fig. 9A is an explanatory drawing of an exemplary process step for fabricating the light emitting device shown in Fig. 6;  
Fig. 9B is a process drawing as continued from Fig. 9A;  
Fig. 9C is a process drawing as continued from Fig. 9B;  
Fig. 9D is a process drawing as continued from Fig. 9C;  
Fig. 10A is an explanatory drawing of an exemplary process step for fabricating the light emitting device shown in Fig. 11;  
Fig. 10B is a process drawing as continued from Fig. 10A;  
Fig. 10C is a process drawing as continued from Fig. 10B;  
Fig. 10D is a process drawing as continued from Fig. 10C;  
Fig. 11 is a schematic sectional view showing a third embodiment of the light emitting device according to the invention;  
Fig. 12 is a schematic sectional view showing a first modified example of the light emitting device shown in Fig. 11;  
Fig. 13 is a schematic sectional view showing a second modified example of the light emitting device shown in Fig. 11;  
Fig. 14 is a schematic sectional view showing a fourth embodiment of the light emitting device according to the invention;  
Fig. 15 is a schematic sectional view similarly showing a fifth embodiment of the light emitting device;  
Fig. 16 is a schematic sectional view similarly showing a sixth embodiment of the light emitting device;  
Fig. 17 is a schematic band chart of a light emitting device using a junction structure of type-I and type-II band lineups;  
Fig. 18A is an explanatory drawing of an exemplary process step for fabricating the light emitting device shown in Fig. 16;  
Fig. 18B is a process drawing as continued from Fig. 18A;  
Fig. 18C is a process drawing as continued from Fig. 18B;  
Fig. 18D is a process drawing as continued from Fig. 18C;  
Fig. 19A is an explanatory process drawing of an exemplary method of fabricating the light emitting device of the invention based on the bonding system;  
Fig. 19B is a process drawing as continued from Fig. 19A;  
Fig. 20A is a drawing for explaining operation of the light emitting device of the invention;  
Fig. 20B is another drawing for explaining operation of the light emitting device of the invention;  
Fig. 21 is a drawing for explaining principle of the visible-light emitting apparatus of the invention;  
Fig. 22 is a schematic sectional view showing a first example of the visible-light emitting apparatus composed as a lighting apparatus;  
Fig. 23 is a schematic sectional view similarly showing a second example;  
Fig. 24 is a schematic sectional view similarly showing a third example;  
Fig. 25 is a schematic sectional view similarly showing a fourth example;  
Fig. 26A is a drawing for explaining a principle of a display apparatus using the visible-light emitting apparatus of the invention;  
Fig. 26B is a drawing for explaining the principle as continued from Fig. 26A;  
Fig. 27 is a schematic sectional view showing a seventh embodiment of the light emitting device according to the invention;  
Fig. 28A is an explanatory drawing of an exemplary process step for fabricating the light emitting device shown in Fig. 27;  
Fig. 28B is a process drawing as continued from Fig. 28A;  
Fig. 29 is a schematic sectional view showing a second example of the visible-light emitting apparatus composed as a lighting apparatus;  
Fig. 30 is a schematic sectional view showing a third example of the visible-light emitting apparatus composed as a lighting apparatus;  
Fig. 31 is a schematic sectional view showing a first example of the visible-light emitting apparatus

composed as a display apparatus; and

Fig. 32 is a schematic drawing showing an exemplary apparatus for forming the MgZnO layer based MOVPE process.

## BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

[0019] Embodiments of the invention will be explained referring to the drawings.

Fig. 1 is a drawing schematically showing a stacked structure of the essential portion of the light emitting device of the invention, and the device has a light emitting layer portion in which an n-type cladding layer 34, an active layer 33 and a p-type cladding layer 2 are stacked in this order. The p-type cladding layer is composed as a p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer ( $0 < x \leq 1$ ; may occasionally be abbreviated as p-type MgZnO layer 2, hereinafter). In the p-type MgZnO layer 2, a trace amount of for example one or more selected from the group consisting of N, Ga, Al, In and Li are contained as the p-type dopant. The p-type carrier concentration is adjusted within a range from  $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$  to  $8 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  as described in the above, and more specifically within a range from  $10^{17} / \text{cm}^3$  to  $10^{18} / \text{cm}^3$  or around.

Fig. 2 is a schematic drawing of a crystal structure of MgZnO, where so-called wurtzite structure is shown. In this structure, oxygen-ion-packed planes and metal-ion- (Zn ion or Mg ion) packed planes are stacked along the direction of the c-axis, and as shown in Fig. 3, the p-type MgZnO layer 2 is formed so as to have the c-axis thereof along the thickness-wise direction. Formation of a vacancy due to desorption of an oxygen ion causes oxygen deficiency, and consequently produces an electron as an n-type carrier. Too much formation of such oxygen deficiency undesirably increases the n-type carriers, to thereby ruin conductivity. It is therefore important that how to suppress generation of the oxygen deficiency in order to form the p-type MgZnO layer.

[0020] As has been described in the above, the p-type MgZnO layer 2 is formed by the MOVPE process. Principle of the MOVPE process per se is publicly known. The above-described addition of the p-type dopant is executed during the MOVPE process. By carrying out the MOVPE process in an atmosphere conditioned at a pressure of  $1.33 \times 10^3$  Pa (10 Torr) or above, the desorption of oxygen is suppressed as shown in Fig. 4, and a desirable p-type MgZnO layer 2 having a less degree of oxygen deficiency can be obtained.

[0021] Although the p-type MgZnO layer 2 is ideally formed by epitaxial growth as a single crystal as shown in Fig. 5A, a relatively desirable emission efficiency can be obtained even if it is formed as a polycrystal layer as shown in Fig. 5B provided that the c-axis is oriented along the thickness-wise direction. It is said that MgZnO is desirable since such structure can be obtained in a relatively easy manner by giving thermal gradient in the thickness-wise direction of the substrate on which the layer is grown.

[0022] Now referring back to Fig. 1, the active layer 33 is composed of a material having an appropriate band gap depending on desired emission wavelength. For example, for those available for visible light emission, materials having band gap energies  $E_g$  (3.10 to 2.18 eV or around), capable of causing light emission in a wavelength range of 400 to 570 nm, are selected. Although this range covers emission wavelength from violet region to green region, those having band gap energies  $E_g$  (2.76 to 2.48 eV or around) capable of causing light emission in a wavelength range of 450 to 500 nm are selected in particular for the case where blue light emission is desired. On the other hand, those having band gap energies (4.43 to 3.10 eV or around) capable of causing light emission in a wavelength range of 280 to 400 nm are selected in particular for the case where ultraviolet emission is desired.

[0023] The active layer 33 can be formed typically using a semiconductor capable of forming a type II band lineup between itself and the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer. An example of such active layer is an I

layer (referred to as InGaN active layer, hereinafter) 3 as shown in the light emitting device 1 in Fig. 100 in Fig. 7. It is to be noted now that "a type-II band lineup is formed between the active layer and the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer" indicates a junction structure, as shown in 8A and 8B, in which the individual energy levels of the bottom of the conduction band and the upper end of the valence band  $E_{cp}$ ,  $E_{vp}$  of the p-type cladding layer (p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 2), and the individual energy levels of the bottom of the conduction band and the upper end of the valence band  $E_{ci}$ ,  $E_{vi}$  of the active layer satisfy the following relations of inequality:

"(1)"  $E_{ci} > E_{cp}$

"(2)"  $E_{vi} > E_{vp}$

[0024] In this structure, no specific barrier will appear for the forward diffusion of electrons (n-type carriers) from the active layer to the p-type cladding layer, but a relatively high potential barrier is formed for the reverse diffusion of holes (p-type carriers) from the active layer to the p-type cladding layer. This promotes carrier recombination in the active layer, and can achieve a high emission efficiency. Assume now that the layer is expressed as  $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ , where  $\alpha$  is an InN alloy composition, a relation of  $0.34 \leq \alpha \leq 0.47$  is preferable for blue visible light emission, and a relation of  $0 \leq \alpha \leq 0.19$  is preferable for ultraviolet emission.

[0025] In this case, the n-type cladding layer preferably uses a semiconductor capable of forming a type-I band lineup between itself and the active layer. An example of such active layer is an n-type  $\text{Al}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$  layer 4 as shown in the light emitting device 1 in Fig. 6, or in the light emitting device 100 in Fig. 7. It is to be noted now that "a type-I band lineup is formed between the n-type cladding layer and the active layer" indicates a junction structure, as shown in Figs. 8A and 8B, in which the individual energy levels of the bottom of the conduction band and the upper end of the valence band  $E_{ci}$ ,  $E_{vi}$  of the active layer, and the individual energy levels of the bottom of the conduction band and the upper end of the valence band  $E_{cn}$ ,  $E_{vn}$  of the n-type cladding layer (n-type  $\text{Al}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$  layer 4) satisfy the following relations of inequality:

"(3)"  $E_{ci} < E_{cn}$

"(4)"  $E_{vi} > E_{vn}$

[0026] In this structure, a relatively high potential barrier is formed for the reverse diffusion of electrons from the n-type cladding layer to the active layer, and a quantum well is formed at the upper end of the valence band corresponding to the position of the active layer, to thereby enhance the confinement efficiency of holes. All of these promote carrier recombination in the active layer, and consequently achieve a high emission efficiency.

[0027] In the structures shown in Figs. 8A and 8B, a suppressive effect of reverse diffusion of holes from the active layer to the p-type cladding layer can successfully be raised by increasing the energy barrier height ( $E_{vi} - E_{vp}$ ) at the upper end of the valence band. For this purpose, it is effective to raise the MgO composition of the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 2 (that is, value of "x") composing the p-type cladding layer. The alloy composition "x" is determined depending on desired current density, so as not to cause excessive leakage of the carriers towards the p-type cladding layer. In a typical case where the active layer is composed of the InGaN layer 3, the alloy composition "x" is preferably set within a range from 0.05 or around for light emitting diode, and 0.1 to 0.4 or around for semiconductor laser light source.

[0028] The bottom of the conduction band descends in a step-wise manner from the active layer toward the p-type cladding layer, and the electrons not contributed to the emissive recombination in the active layer then flow into the p-type cladding layer having a higher carrier concentration, and become non-contributable to light emission due to Auger recombination or the like. In order to raise the emission efficiency, it is therefore necessary that electrons as much as possible recombine with holes before they flow into the p-type cladding layer, and it is therefore effective to increase the thickness "t" of the ac

layer to a certain level or above (e.g., 30 nm or above). As shown in Fig. 8B, too small thickness "t" active layer increases electrons possibly flow into the p-type cladding layer and become not contribute to the light emission, and this results in lowered emission efficiency. On the other hand, increase in thickness "t" of the active layer beyond a necessary level results in lowered carrier density in the active layer and thus ruins the emission efficiency. The thickness is thus typically set to 2  $\mu\text{m}$  or below.

[0029] In Figs. 8A and 8B, it is advantageous in view of suppressing non-emissive recombination at junction boundary that a relation of  $E_{\text{cp}} > E_{\text{vi}}$  is satisfied similarly for the case where the InGaN active layer is used, that is, the p-type cladding layer and the active layer have forbidden bands which overlap with each other.

[0030] Next, as shown in Fig. 1, the surface of the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 2 opposite to that in contact with the active layer (InGaN layer) 3 can be covered with a protective layer 35 which is composed of a conductive material or a semiconductor material. Because  $\text{MgZnO}$  tends to degrade properties thereof through reaction with moisture to produce hydroxide by nature, provision of the protective layer 35 on the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 2 is fairly effective in view of preventing such nonconformity.

[0031] The p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer, as shown in Fig. 3, has a structure in which a c-axis is oriented in the thickness-wise direction, that is, a structure in which oxygen-ion-packed layers, and metal-ion-packed layers are alternately stacked in the thickness-wise direction. Taking now electrically neutral condition into account, the layer having a metal-ion-packed layer exposed in one surface (referred to as "metal ion-packed plane", hereinafter) should unconditionally have an oxygen-ion-packed layer exposed in the opposite surface (referred to as "oxygen-ion-packed plane", hereinafter). The side more likely to undergo a reaction caused by moisture adhesion is the exposure side of the latter oxygen-ion-packed plane.

[0032] For example, if the metal-ion-packed plane is oriented so as to contact with the active layer 3 shown in Fig. 1, the oxygen-ion-packed plane unconditionally exposes on the opposite side, and it is effective to cover it with the protective layer 35. In this case, the protective layer 35 is formed so as to be in contact with the oxygen-ion-packed plane of the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 2. On the contrary, if the oxygen-ion-packed plane is oriented so as to contact with the active layer 3, the metal-ion-packed plane is less liable to the reaction with moisture exposes on the opposite side. While the protective layer 35 is omissible in this case, coverage with the protective layer 35 can provide the device structure more excellent in the weatherability.

[0033] In the light emitting device 1 shown in Fig. 6, a transparent conductive material layer 12 is used as the protective layer. Use of the transparent conductive material 12, that is, the protective layer composed of a transparent material, successfully contributes to improvement in the light extraction efficiency for the case where the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 2 side is defined as the light extraction plane. In this case, the transparent conductive material layer 12 can be used also as an electrode for supplying current for light emission. Unlike the case in which a metal electrode is disposed, such constitution allows the electrode to pass the light therethrough, and makes it no more necessary to intentionally form a non-electrode forming area for light extraction around the electrode, so that the electrode can be formed in a larger area without lowering the light extraction efficiency. It is also advantageous in simplifying the device because there will be no need to form a current spreading layer.

[0034] As specific materials for composing the transparent conductive material layer 12,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (indium-doped indium oxide: generally known as ITO) and  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  (antimony-doped tin oxide: generally known as Nesa) are preferably used. ITO is excellent in the conductivity, and can contribute also to reduction of the device drive voltage. On the other hand, Nesa is slightly inferior to ITO in conductivity but is advantageous for its inexpensiveness. Nesa is also higher in heat resistance, and thus it is effective for the case where high-temperature process is necessary after forming the transparent conductive material. ITO film can be formed by sputtering or vacuum evaporation, and Nesa film can be formed by the CVD process. It is also allowable to form these transparent conductive material layers 12 by the sol-gel process.

[0035] The light emitting device 1 shown in Fig. 6 more specifically has the following structure. The

on a sapphire (single crystal alumina) substrate 10, a buffer layer 11 composed of GaN is formed, and further thereon an n-type AlGaIn layer 4 as an n-type cladding layer, an InGaIn layer (referred to as an active layer, hereinafter) 3 as an active layer, and a p-type MgZnO layer 2 as a p-type cladding layer epitaxially grown in this order, to thereby form a light emitting layer portion having a double heterostructure. The surface of the p-type MgZnO layer 2 is covered with the transparent conductive material layer 12 typically composed of ITO, the n-type AlGaIn layer 4 and InGaIn active layer 3 are partially removed, and on the exposed surface of the n-type AlGaIn layer 4, a metal electrode 13 is formed. By establishing electric connection between the transparent conductive material layer 12 having a p-polarity and the metal electrode 13, light (blue light or ultraviolet radiation) from the light emitting layer portion is extracted from the transparent conductive material layer 12 side, or from the sapphire substrate 10 side. The metal electrode 13 herein can be composed of one or more selected from the group consisting of Au, Ni, Ti and Be, and typically of Au-Be alloy or the like.

[0036] Next, in the light emitting device 100 shown in Fig. 7, the protective layer is composed of a p-type compound semiconductor layer 20. The p-type compound semiconductor layer 20 can be used also as a current spreading layer. In this case, formation of a metal electrode 21 having an area smaller than that of the p-type compound semiconductor layer 20 makes it possible to extract light from the peripheral area, and this makes also possible to improve the light extraction efficiency because current from the electrode 21 can be spread over the entire area of the p-type MgZnO layer 2. The p-type compound semiconductor layer 20 in this case needs to have a sufficient transparency in view of allowing light extraction. In the embodiment, the p-type compound semiconductor layer 20 is composed of a p-type AlGaIn layer, and thereon the metal electrode 21 is formed. Since other portions are same as those in the light emitting device 1 shown in Fig. 6, commonly used components are given with the identical reference numerals and a detailed description will be omitted. It is to be noted that the metal electrode 21 is also omissible if the p-type compound semiconductor layer 20 has a sufficient conductivity.

[0037] An exemplary method of fabricating the light emitting device 100 shown in Fig. 7 will be described referring to Figs. 9A to 9D.

[0038] First as shown in Fig. 9A, on one main surface of the sapphire substrate 10, the GaN buffer layer 11 is formed, and the n-type AlGaIn layer (n-type cladding layer) 4 having a thickness of 50 nm for example and the InGaIn (non-doped) active layer 3 typically having a thickness of 30 nm for example are epitaxially grown. These layers can be formed by the publicly-known MOVPE process or MBE process. It is to be noted that, MBE in the context of this specification include not only MBE in a narrow sense in which a metal element component source and a non-metal element component source are used in solid form but also include MOMBE (metal organic molecular beam epitaxy) using the metal element component source in a form of organometallic compound and the non-metal element component in a solid form; source MBE using the metal element component source in a solid form and the non-metal element component in a gas form; and chemical beam epitaxy (CBE) using the metal element component source in a form of organometallic compound and the non-metal element component source in a gas form.

[0039] Next, as shown in Fig. 9B, the p-type MgZnO layer (p-type cladding layer) 2 is epitaxially grown typically in a thickness of 100 nm. Any metal element dopant used as the p-type dopant can be supplied in a form of organometallic compound containing at least one alkyl group.

[0040] When the p-type MgZnO layer 2 is formed by the MOVPE process, examples of the major materials include the followings:

oxygen source: NO<sub>2</sub>, etc.;

Zn source: dimethyl zinc (DMZn), diethyl zinc (DEZn), etc.; and

Mg source: bis-cyclopentadienyl magnesium (Cp<sub>2</sub>Mg), etc.

[0041] Examples of the p-type dopant include the followings:

Li source: n-butyl lithium, etc.;

Si source: silicon hydrides such as monosilane;

C source: hydrocarbons (for example, alkyl containing one or more C); and

Se source: hydrogen selenide, etc.

[0042] One or more selected from the group consisting of Al, Ga and In can be allowed to function as excellent p-type dopants when added together with N. Sources of these elements include the following:

Al source: trimethyl aluminum (TMAI), triethyl aluminum (TEAl), etc.;

Ga source: trimethyl gallium (TMGa), triethyl gallium (TEGa), etc.; and

In source: trimethyl indium (TMIn), triethyl indium (TEIn), etc.

[0043] For the case where N is used together with a metal element (Ga) as p-type dopants, a gas which serves as an N source is supplied together with an organometallic compound which serves as a Ga source when the p-type MgZnO layer is grown in vapor phase. In the embodiment for example, NO<sub>2</sub> used as an oxygen source also serves as an N source.

[0044] Vapor-phase growth of the p-type MgZnO layer 2 based on the MOVPE process can be carried out by raising the temperature of an inner atmosphere of a growth furnace in which the substrate is housed to 300 to 700 DEG C for example, and supplying the aforementioned source materials in a gas form together with a carrier gas. Available carrier gases include nitrogen gas and argon gas.

[0045] In the example shown in Fig. 32, the p-type Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O layer 2 is grown by the MOVPE process on the main surface 111 of a substrate 110 placed in an inner space 115a of a growth chamber 115. The substrate 110 is in the status shown in Fig. 9A, where the surface of the active layer 3 shown in Fig. 9A composes the main surface 111. In this case, it is advantageous to supply an oxygen-source gas OQ through an oxygen-source-gas exhaust ports 116a, and to supply an organo-metallic compound MO which serves as an Mg and/or Zn source through organometallic compound exhaust port 117a located more remote from the main surface 111 than the oxygen-source-gas exhaust ports 116a, in view of obtaining the p-type Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O layer 2 having less oxygen deficiency (specifically 10/cm<sup>3</sup> or less). It is more effective herein to raise the molar concentration of oxygen-source (Group VI) gas OQ to be supplied into the growth chamber 115 approx. 2,000 to 3,000 times higher than the molar concentration of the organometallic compound (Group II) MO (that is, to set supply II/VI ratio to 2,000 to 3,000).

[0046] In the embodiment shown in Fig. 32, the apparatus is designed to heat the substrate 110 using built-in heater 118 of a susceptor 119. Openings of oxygen-source-gas exhaust supply ducts 116 connect to the growth chamber 115 compose the oxygen-source-gas exhaust ports 116a. The end portion of an organometallic compound supply duct 117 inserted in the growth chamber 115 is positioned in the vicinity of the main surface 111 on which the p-type Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O layer 2 is formed, where the organometallic compound exhaust port 117a is formed at the end portion thereof so as to blow the organometallic compound gas against the main surface 111.

[0047] It is effective to carry out the vapor-phase growth by keeping the inner pressure of the reaction chamber as high as 1.33x10<sup>3</sup> Pa (10 Torr). This ensures synthesis of the MgZnO layer in which oxygen disorption is effectively suppressed to thereby reduce oxygen deficiency, and having excellent p-type characteristics. In particular for the case where NO<sub>2</sub> is used as an oxygen source, the aforementioned pressure setting is advantageous because the NO<sub>2</sub> is prevented from rapidly dissociating, and the oxygen deficiency can more effectively be prevented from occurring.

[0048] The higher the atmospheric pressure rises, the more the oxygen disorption suppressive effect is enhanced, where a pressure at around 1.013x10<sup>5</sup> Pa (760 Torr, 1 atm) is effective enough. For example, the reaction chamber can be conditioned at normal pressure or at a reduced pressure by setting at 1.013x10<sup>5</sup> Pa (760 Torr), and only a relatively simple seal structure for the chamber will suffice.

contrary, when a pressure exceeding  $1.013 \times 10^5$  Pa (760 Torr) is adapted, a slightly tougher seal structure will be necessary in order to avoid leakage of the internal gas since the chamber is pressurized and moreover, it will be even necessary to consider a pressure-resistant structure for the case where considerably high pressure is adopted, where the oxygen desorption suppressive effect can further be improved. In this case, the upper limit of the pressure should be determined taking trade-off between of the apparatus and achievable oxygen-deficiency suppressive effect into account (typically  $1.013 \times 10^5$  Pa (7,600 Torr, 10 atm) or around).

[0049] After the p-type MgZnO layer 2 is formed, the substrate is taken out from the reaction chamber then as shown in Fig. 9C, the transparent conductive layer 12 is formed. For the case where an ITO film is used, the formation can be carried out by RF sputtering or vacuum evaporation. Then as shown in Fig. 9D, a part of the p-type MgZnO layer 2 and the InGaN active layer 3 is removed typically by gas etching thereby expose the n-type AlGaIn layer 4, and thereon the metal electrode 13 is formed typically by vacuum evaporation. Thus the light emitting device 1 shown in Fig. 6 is completed. It is to be noted in order to fabricate the device in a proper size, after the process step shown in Fig. 9C, the substrate is cut and thus-diced individual substrates is subjected to the process step shown in Fig. 9D. Although the process step is further followed by process steps of bonding of a current supply lead wire, resin molding and the like before the final product is obtained, these will not be detailed here since all of them are of common sense (the same will apply also to other embodiments described below). On the other hand, the light emitting device 100 shown in Fig. 7 can be fabricated according to the process steps similar to those as shown in Figs. 9A to 9D, except that, in succession to the p-type MgZnO layer 2, the p-type AlGaIn layer is grown in a vapor phase typically by the MOVPE process, and thereon the metal electrode 21 is formed.

[0050] Next, a protective layer for the p-type MgZnO layer 2 can be composed also of a metal layer in a light emitting device 101 shown in Fig. 11. In this case, the metal layer 22 is also used as a light reflective layer (referred to as "metal reflective layer 22", hereinafter) for assisting light extraction from the n-type cladding layer 4 side. According to such constitution, light advances from the light emitting layer 3 to the p-type cladding layer 2 can be reflected towards the n-type cladding layer (n-type AlGaIn layer) 4 side to thereby further improve the light extraction efficiency. If an electrode is attached for example to the n-type cladding layer 4 side, the metal reflective layer (metal layer) 22 can, of course, be available as an electrode for supply current for light emission. In the light emitting device shown in Fig. 11, the metal electrode 23 is formed to the n-type cladding layer 4 so as to directly contact therewith and partially cover the surface thereof. Light can be extracted from the area around the metal electrode 23. Unlike the light emitting devices 1, 100 shown in Figs. 6 and 7, the sapphire substrate 10 has already been removed.

[0051] Fig. 10A to 10D show exemplary process steps for fabricating the light emitting device 101. The process of forming the buffer layer 11, and the individual layers 4, 3, 2 composing the light emitting layer portion shown in Fig. 10A is similar to that shown in Fig. 9A, and a step shown in Fig. 10B is similar to that shown in Fig. 9B. In Fig. 10C, in place of forming the ITO film, the metal reflective layer 22 such as an Au layer is formed typically by vacuum evaporation. In Fig. 10D, the sapphire substrate 10 is removed. For example, when the GaN buffer layer 11 is used, irradiation of excimer laser from the back surface of the sapphire substrate 10 melts the GaN buffer layer 11, and this makes it possible to readily separate and remove the sapphire substrate 10. It is to be noted that process steps shown in Figs. 10C and 10D can be exchanged. Then as shown in Fig. 11, the metal electrode 23 is formed on the back surface of the n-type cladding layer 4 from which the sapphire substrate 10 has already been removed, and dicing is carried out to thereby obtain the light emitting device 101. It is now also allowable to remove the sapphire substrate by dissolving the buffer layer or other separating layer disposed separately from the buffer layer by chemical etching or the like.

[0052] As for a light emitting device 99 shown in Fig. 12, it is now also allowable to insert a current spreading layer 24 (n-type AlGaIn layer, for example) between the metal electrode 23 and the n-type AlGaIn layer. Or as for a light emitting device 98 shown in Fig. 13, it is also allowable to form a transparent conductive material layer 25 such as an ITO film in place of the metal electrode 23.

[0053] It is also allowable to form the active layer using a semiconductor capable of forming a type-I lineup between itself and the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer. An example of such active layer is an  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  layer (where,  $0 \leq y < 1$ ,  $x > y$ ). It is to be noted now that "a type-I band lineup is formed between the active layer and the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer" indicates a junction structure as shown in Fig. 17, in which the individual energy levels of the bottom of the conduction band and the upper end of the valence band  $E_{vp}$  of the p-type cladding layer (p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 2), and the individual energy levels of the bottom of the conduction band and the upper end of the valence band  $E_{ci}$ ,  $E_{vi}$  of the active layer satisfy the following relations of inequality:

"(5)"  $E_{ci} < E_{cp}$

"(6)"  $E_{vi} > E_{vp}$

[0054] In this structure, unlike the type-II band lineup shown in Figs. 8A and 8B, a potential barrier appears also for the forward diffusion of electrons (n-type carriers) from the active layer to the p-type cladding layer. If a material for the n-type cladding layer is selected so that the type-I band lineup similar to that shown in Figs. 8A and 8B is formed between the active layer and the n-type cladding layer, the active layer will have quantum wells both at the bottom of the conduction band and the upper end of the valence band, and this successfully raises confinement effect both for electrons and holes. This promotes carrier recombination, and further distinctively raises the emission efficiency. While a material for the n-type cladding layer may be  $\text{AlGaIn}$ , for example, as shown in Fig. 6, use of n-type  $\text{Mg}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$  (where,  $0 \leq z < 1$ ) results in a considerable cost reduction because all layers constituting the light emitting layer portion can be composed of an  $\text{MgZnO}$ -base oxide material (thus-composed, light emitting layer portion is referred to as "full-oxide-type, light emitting layer portion", hereinafter), and it is no more necessary to use the above-described rare metals such as Ga and In (dopant excluded). If a relation is as  $x=y$ , potential barrier heights on both sides of a quantum well are equalized.

[0055] The thickness "t" of the active layer is typically set to 30 to 1,000 nm so as not to cause lower carrier density in the active layer, and so as not to excessively increase the amount of carrier passing through the active layer based on the tunnel effect.

[0056] In the active layer composed of an  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  layer (referred to as " $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  active layer" hereinafter; where a case with  $y=0$  also included), a value of "y" can also serve as a factor which determines band gap energy  $E_g$ . For example, the value is selected in a range of  $0 \leq y \leq 0.5$  for the case where ultraviolet emission in a wavelength of 280 to 400 nm is intended. The barrier height of the quantum well is preferably 0.1 to 0.3 eV or around for light emitting diode, and 0.25 to 0.5 eV or around for semiconductor laser light source. This value can be determined based on compositions of p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer,  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  active layer, and n-type  $\text{Mg}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$  layer, that is, based on selection of values x, y and z. On the premise that the a quantum well structure is to be formed, containment of Mg is not essential for the active layer (that is, ZnO available), but essential for the p-type and n-type cladding

[0057] Fig. 14 shows a specific example of the light emitting device. In this light emitting device 100, an n-type  $\text{Mg}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$  layer 54 as an n-type cladding layer, an  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$  active layer 53, and p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer 52 as a p-type cladding layer are epitaxially grown in this order to thereby form a light emitting layer portion having a double heterostructure. Since the other structures are same as that of light emitting device 1 shown in Fig. 6, common portions will have the same reference numerals and detailed description therefor will be omitted. A light emitting device 103 shown in Fig. 15 corresponds to a device in which the light emitting layer portion of the light emitting device 99 shown in Fig. 12 is replaced with the aforementioned double heterostructure. In addition, a light emitting device 104 shown in Fig. 13 corresponds to a device in which the light emitting layer portion of the light emitting device 98 shown in Fig. 13 is replaced with the aforementioned double heterostructure.

[0058] It is now also allowable to form a structure of the light emitting device in which the  $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$

active layer 53 and the n-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 54 have the same composition (i.e.,  $y=z$ ) but only differ in the carrier concentration, and the junction between both layers shown in Fig. 17 is homo junction. In this case, a single heterostructure is obtained in which a potential barrier generates only between the p-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 52 and the  $\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  active layer 53 ( $z>y$ ).

[0059] The following paragraphs will explain process steps for fabricating the light emitting device 104 of the aforementioned full-oxide-type, light emitting layer portion referring to Figs. 18A to 18D, specifically making reference to the light emitting device 104 shown in Fig. 16. First, as shown in Fig. 18A, the buffer layer 11 is epitaxially grown on the sapphire substrate 10, and the n-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 54 (typically 50 nm thick), the  $\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  active layer 53 (typically 30 nm thick) and the p-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 52 (typically 50 nm thick) are formed in this order (order of the formation can be inverted). The epitaxial growth of the individual layers can be carried out by the MOVPE process similarly to the case of the light emitting devices 1, 100 shown in Figs. 6 and 7. While same source materials can be used when the MOVPE process is adopted, it is advantageous that all of the n-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 54, the  $\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  active layer 53 and the p-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 52 can be successively formed using the same source material in the same reaction chamber. On the other hand, in such constitution, the growth is preferably carried out at a slightly lower temperature, 300 to 400 DEG C for example, in order to reduce reactivity with the GaN buffer layer 11 and to improve lattice matching nature.

[0060] In this case, depending on difference in alloy compositions  $x$ ,  $y$  and  $z$ , ratio of flow rates of organometallic compounds as an Mg source and a Zn source are controlled for the individual layers. When the  $\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  active layer 53 and the p-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 52 are formed, it is preferable to adopt a method similarly to as already explained referring to Fig. 32 in order to suppress generation of oxygen deficiency. On the other hand, as for formation of the n-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 54, it is allowable to adopt a method by which oxygen deficiency is intentionally produced so as to obtain n-type conductivity. It is effective to lower the atmospheric pressure (e.g.,  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa (10 Torr) or less) than that in the formation of the  $\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  layer 53 and the p-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 52. It is still also allowable to form the layers 53 and 52 separately introducing an n-type dopant. Or ratio of Group II and Group VI elements (supply II/VI ratio) of the source materials may be increased.

[0061] One example of possible process is such as follows. First, n-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 54 of 50 nm thick is formed by the MOVPE process using  $\text{NO}_2$ ,  $\text{DEZn}$  and  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  under an atmospheric pressure of  $6.67 \times 10^{-2}$  Pa (5 Torr) at approx. 300 DEG C. Next, the  $\text{Mg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}$  active layer 53 is formed under an atmospheric pressure of  $1.013 \times 10^{-5}$  to  $1.013 \times 10^{-6}$  Pa (760 to 7,600 Torr) at approx. 300 DEG C. Finally, by introducing n-butyl lithium, for example, as a dopant gas, the p-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 52 of 50 nm thick is formed at 300 to 400 DEG C.

[0062] After the formation of the light emitting layer portion is completed, the metal reflective layer 22 and the protective layer is formed on the p-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 52 as shown in Fig. 18B, the sapphire substrate 10 is removed as shown in Fig. 18C, and the transparent conductive material layer 25 (e.g., ITO film) and the protective layer is formed on the n-type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$  layer 54. These process steps are similar to as described in the above. Thereafter, as shown in Fig. 18D, the light emitting device 104 is obtained at dicing. As is clear from this example, since both of the p-type cladding layer and the n-type cladding layer are composed of  $\text{MgZnO}$ , it is preferable to cover the surface of these layers, which are not in contact with the active layer, with the protective layer. It is to be noted now that, for the case where the growth substrate such as sapphire substrate is not removed but is used as a part of the device as in the light emitting device 102 shown in Fig. 14, the growth substrate per se also plays a role of the protective layer.

[0063] In the above-described method, the individual layers 52 to 54 were hetero-epitaxially grown on  $\text{MgZnO}$  single crystal layers by the MOVPE process, where the individual layers 52 to 54 can also be formed on a polycrystal substrate or on a glass substrate 9 as in a light emitting device 105 shown in Fig. 27, because the light emitting layer portion composed only of an  $\text{MgZnO}$  layer can exhibit excellent emission characteristics even if it is composed of a polycrystal layer having c axis oriented along the thickness-wise direction as shown in Fig. 5B (in this embodiment, the thin n-type  $\text{ZnO}$  buffer layer 8 is formed on the glass substrate 9, and further thereon the individual layers 52 to 54 composing the light emitting layer portion).

emitting layer portion are grown). For example, as shown in Fig. 28A, on the glass substrate 9, the n-ZnO buffer layer 8 and the individual layer 52 to 54 composing the light emitting layer portion are formed by the low-temperature, vapor-phase growth method such as laser beam sputtering, the metal reflective layer 22 is formed, and the substrate is diced for separating devices. Then as shown in Fig. 28B, a part of the n-type Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O layer 54 is exposed, and the metal electrode 13 is formed thereon, to thereby form the light emitting device 105. The light emitting device 105 can extract light from the light emitting layer portion, together with reflected light from the metal reflective layer 22, through the glass substrate 9. It is to be noted now that another possible method of forming the individual layers 52 to 54 as the c-axis-oriented layer is the sol-gel process.

[0064] While the p-type Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O layer, active layer and n-type cladding layer composing the light emitting layer portion is sequentially stacked on the substrate in the aforementioned embodiment, such a stacked structure is obtainable also by the so-called bonding technique. For example, a primary portion and a secondary portion, which correspond to portions of the stacked structure, composed of the p-type Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O layer, active layer and n-type cladding layer, divided into two on one side of the active layer are separately formed respectively on the substrate, and then bond the primary and secondary portions. Figs. 19A and 19B shows specific example of the process. As shown in Fig. 19A, the primary portion PP includes the p-type Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O layer 2. In this embodiment, on the sapphire substrate 10, the p-type Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O layer 2 is epitaxially grown interposing the GaN buffer layer 11 therebetween. On the other hand, the secondary portion SP includes the stacked structure which is composed of the active layer 53, the n-type cladding layer 54. That is, on the sapphire substrate 10, the GaN buffer layer 11 is formed further thereon the n-type Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O layer 54 and the Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O active layer 53 are epitaxially grown. Such primary portion PP and secondary portion SP are stacked so as to oppose the Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O active layer 53 with the p-type Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O layer 2, and then annealed at a proper temperature (e.g., 300 to 400 DEG C or around) to thereby bond them.

[0065] Next paragraphs will describe exemplary applications of the light emitting device of the invention.

[0066] As has been described in the above, the light emitting device of the invention can be composed as a visible-light emitting device 200 as shown in Fig. 20A, or as a ultraviolet emitting device 201 as shown in Fig. 20B, by proper selection of band gap of the active layer. The examples shown in Fig. 20A and 20B are designed to extract light generated in the active layers 203, 203' from the transparent conductive material layer 25 side, which is formed on the p-type cladding layer 202 side, after being reflected by the metal reflective layer 22 formed on an n-type cladding layer 204 side. Formation style of the electrode or the light extraction style are, however, not limited thereto, and various styles as shown in Figs. 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 and 28 are of course allowable.

[0067] The light emitting device composed as the visible-light emitting device 200 can of course be applicable to general display purposes. In particular, achievement of high-luminance blue light emission can realize a compact full-color display apparatus or full-color LED display having an advanced performance and low power consumption. The light emitting device, including that used as the ultraviolet emitting device 201, is available as a light source for optical-fiber communication or a spot light source for photo-coupler. The former is advantageous in dramatically improving information transfer density. In the latter, in virtue of high-luminance, short-wavelength light emission. While the light emitting device of the invention is of course available as a laser light source, the device can also compose a small-sized, lightweight light source for wavelength laser emission unit, and can dramatically increase recording density if it is used as a laser light source for optical recording.

[0068] The invention also achieves a semiconductor-base, ultraviolet emitting device, and this makes possible to realize a overwhelming weight reduction, downsizing, energy saving and life elongation compared with those for the conventional ultraviolet light source based on electrode discharge.

[0069] It is also expected that a novel type of visible-light emitting apparatus can be realized by combining a semiconductor ultraviolet, light emitting device having a light emitting layer portion 201m in which the p-type cladding layer 202, an active layer 203' and the n-type cladding layer 204 are stacked in this c

with a fluorescent material 210. More specifically, in response to ultraviolet irradiation from the semiconductor ultraviolet emitting device, the photo-excited fluorescent material 210 emits visible light. While this is basically identical to fluorescent lamp and CRT (cathode ray tube) in principle, a critical difference resides in that the apparatus uses a semiconductor light emitting device as a ultraviolet source. Effects brought by such constitution were already described in "Disclosure of the Invention" in the above. A specific embodiment of the apparatus will be detailed below.

[0070] First, as shown in Fig. 22, the apparatus can be designed so that ultraviolet radiation from the semiconductor ultraviolet, light emitting device (also simply referred to as light emitting device) 201 is irradiated to the fluorescent material layer 210 formed on a base member 209. Use of such base member 209 allows arbitrary selection of shape of the light emitting portion of the apparatus depending on shape of the base member 209, and is thus advantageous in that flexible design of the outer appearance of the apparatus is allowable depending on purposes. For example in a light emitting device 250 shown in Fig. 22, both of the base member 209 and the fluorescent material layer 210 are formed in a planar form. This largely contributes to space saving. For example, by forming the base member 209 in a form of thin plate and forming the fluorescent material layer 210 thereon, the light emitting layer portion can intrinsically be made very thin, and thus an extra-thin design (typically having a thickness of 10 mm or below, or even thinner, where thinning even as thin as 1 mm or around also possible) of a high-luminance light emitting apparatus 251. It is also allowable to use a curved base member 209 as shown in Fig. 25.

[0071] Since the light emitting apparatuses 250, 251 and 252 shown in Figs. 22, 24 and 25 are common in their individual components except for the shape thereof, a detailed description will be representatively made on the light emitting apparatus 250 shown in Fig. 22. The light emitting device 201 are disposed in plural number, and the ultraviolet radiation from the individual light emitting devices 201 are dedicated to light emission of the correspondent fluorescent material layers 210. Such design is advantageous in that the light emission area of the apparatus can readily be enlarged. The light emitting apparatus 250 is a light emitting apparatus designed so that a plurality of the light emitting devices 201 concomitantly allow the correspondent fluorescent material layer to emit light, and has a large area and long service life.

[0072] The fluorescent material layer 210 herein has portions 210a corresponded to the plurality of light emitting devices 201 laterally integrated in line, and this constitution can readily be fabricated because the portions 210a of the fluorescent material layer can be formed in an integrated manner as a single fluorescent material layer 210. In this case, assuming that the portions 210a of the fluorescent material layer are portions covered by the light emitting devices 201, it is also possible to allow ultraviolet radiation from the light emitting device 201 to spread outwardly from the portions 210a of the fluorescent material layer, and consequently to generate light emission in an area broader than that of the portions 210a of the fluorescent material layer, depending on the distance between the light emitting devices 201 and such portions 210a of the fluorescent material layer. Therefore, even if a slight gap is formed between even adjacent light emitting devices 201, visible-light emitting areas of the fluorescent material layer attributable to the ultraviolet radiation from the individual light emitting devices 201 can be connected with each other by properly adjusting the distance between the fluorescent material layer 210 and the light emitting devices 201, and this successfully produces uniform light emission having less irregularity over the entire surface of the fluorescent material layer 210.

[0073] In the light emitting apparatus 250, the base member is composed of the transparent substrate 209 and on one surface of the transparent substrate 209 the fluorescent material layer 210 is formed. The extraction plane of the light emitting devices 201 is disposed on the opposite surface (disposed in contact with the transparent substrate 209 herein), so as to allow ultraviolet radiation from the light emitting devices 201 (semiconductor ultraviolet emitting devices) to irradiate the fluorescent material layer 210 through the transparent substrate 209. This design allows the light emitting devices 201 (semiconductor ultraviolet emitting device) and the fluorescent material layer 210 to be separately disposed on both surfaces of the transparent substrate 209 and this is further effective in reducing the size and simplifying the constitution of the apparatus.

[0074] The transparent substrate 209 can be composed of a glass plate or transparent plastic (e.g., acrylic resin). While the light emitting devices 201 can be disposed on the transparent substrate 209 by bonding,

the light extraction planes thereof using an adhesive or the like, it is also allowable to grow the light emitting layer portion of the light emitting devices 201 on the glass plate. For the case where there is need for connecting the visible-light emitting areas of the fluorescent material layer 210 corresponding to the individual light emitting devices 201, the thickness of the transparent substrate 209 is properly adjusted so as to spread the ultraviolet radiation to an extent causative of such connection. On the contrary, close disposition of the light emitting devices 201 to the fluorescent material layer 210 reduces the spread of ultraviolet radiation, and this is advantageous in terms of improving definition of the pixels in applications such as display apparatuses described later.

[0075] In the light emitting apparatus 250 shown in Fig. 22, the surface of the fluorescent material layer 210 is covered with a transparent protective layer 211 composed typically of a transparent plastic. The top surface of the transparent substrate 209 on which the light emitting devices 201 are disposed is covered with a light diffusion plate 212. As another possible way to produce uniform light emission with less irregularity, a constitution is shown in Fig. 23, in which the light is extracted through a light diffusion plate 212. In this embodiment, the transparent protective layer 211 is disposed between the fluorescent material layer 210 and the light diffusion plate 212.

[0076] Any light emitting materials are available provided that they can be excited to emit ultraviolet radiation. For the case where white light emission is desired, publicly-known fluorescent material, such as calcium halophosphate ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2/\text{Sb, Mn}$ ), used in fluorescent lamp or the like are available, where contents of F, Cl/Sb and Mn are properly adjusted to obtain various white lights having a variety of color temperatures. It is also possible to realize lighting with an improved color rendering by combining narrow-band emission sources in three wavelength regions for red, green and blue (RGB). In this case, fluorescent materials of the individual colors are used in a mixed form, where a representative combination is  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (R: center wavelength = 611 nm),  $\text{CeMgAl}_9\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$  (G: center wavelength = 545 nm) and  $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$  (B: center wavelength = 452 nm).

[0077] Next, as shown in Figs. 26A and 26B, the fluorescent material layer may be composed of separate portions (210R, 210G, 210B) corresponding to the individual light emitting devices 201. This design is applicable to lighting apparatus, and further important in view of being applied to display apparatus. For this purpose, the light emitting devices 201 are designed so as to be independently controllable in their ultraviolet emitting status, each display unit is defined as being composed of a set of an individual light emitting device 201 and a correspondent fluorescent material layer (201/210R, 201/210G, 201/210B). A plurality of such display units are arrayed along a display plane DP (composed of the surface of the transparent substrate 209). Fig. 26B shows an exemplary array for color display, where RGB fluorescent material layers 210R, 210G, 210B are disposed so as to avoid adjacent placement of the same color. In the display apparatus, the fluorescent material layers 210R, 210G, 210B of the individual display units as pixels, an image is displayed based on combination of light emission status of the pixels.

[0078] The display apparatus based on such system has various advantages;

unlike CRTs and plasma displays, the display apparatus has no filament, electrode nor electron gun and no ultraviolet radiation source so as to ensure a long service life, and power consumption is small by virtue of lower drive voltage;

successfully thinned to an extent equivalent to that of liquid-crystal displays, needs no backlight or is a self-illumination apparatus, and almost not causative of directional dependence in the visibility; and a constitution using the full-oxide, light emitting layer portion (shown in Fig. 16 or the like) allows easy patterning of the light emitting layer portion corresponding to the pixels by chemical etching, because  $\text{MgZnO}$  can readily be solubilized into a dilute acid or alkali. Thus a high-definition display having high resolution pixels can readily be obtained. It is now also possible to compose an LED display in which the visible-light emitting devices 200 shown in Fig. 20A are directly used as the pixels without using the fluorescent material, where use of the full-oxide-type, light emitting layer portion will make the LED display further reduced in size and improved in definition.

[0079] The above-described lighting apparatuses and display apparatuses allow various composition forms including current supply wiring to the light emitting device 201 to be used, where several examples thereof will be explained below. Fig. 29 shows a thin lighting apparatus 260, in which a fluorescent material layer 10 is disposed on the back side of a transparent plate 74 typically composed of an acrylic plate, and further thereon a plurality of the light emitting devices 105 (using glass substrate 9: method of fabrication thereof already explained referring to Figs. 28A and 28B) shown in Fig. 27 are bonded with adhesive (the thickness of the light emitting layer portion emphasized in the drawing, and is practically much thinner). The assembly is further stacked with a wiring board having formed thereon a current supply wirings 71, 72 and electrode terminals 13a, 22a corresponded to the electrodes 13, 22, respectively, of the individual devices 105, and the entire assembly is molded in a case 73 (in this embodiment, the wiring board forms a part of the case 73). On the case 73, a connector is formed so as to draw out the each of the current supply wirings 71, 72. By connecting a power source 76 thereto, the individual devices 105 are supplied with current.

[0080] A DC power source can of course be available as the power source 76, but also it can be driven with a pulsating current obtained after rectifying AC current, and even direct drive with AC current is allowed. The half-wave waveform is of no problem.

[0081] In the conventional fluorescent lamps, addition of a dimming function concomitantly needed warming of the electrode and AC phase control, but this inevitably makes the circuit constitution much more complicated, and thus the function was only applicable to lighting facility of higher grade (those effects of dimming through series impedance switching also available, but are considerably uneconomical). On the contrary, the lighting apparatus 260 of the invention is advantageous in that the dimming is facilitated without using a complicated circuit constitution, which can be realized by using a system by which the voltage to the light emitting device 105 is varied, or a system by which an average current is varied by the on control of the duty ratio.

[0082] Next, Fig. 30 shows a lighting apparatus 261 in which the light emitting layer portions 53, 54 and light emitting devices 106 are grown on a glass substrate 209 as the transparent substrate. The fluorescent material layer 210 and the transparent protective film 211 are formed on one surface of the glass substrate 209, and on the opposite surface, a pattern of an electrode layer 220, composed of a transparent conductive material such as ITO, is formed so as to be corresponded to the formation sites of the individual light emitting devices 106 typically by photolithography. And further thereon, the full-oxide-type, light emitting layer portions 54, 53, 52 are sequentially formed while placing an appropriate buffer layer 221 in between, and then patterned by chemical etching so as to expose a part of the individual electrode layer 220, thereby separate the light emitting layer portions of the individual devices 106. Finally, metal reflective film 22 is formed for each of the light emitting layer portions, necessary wirings 71, 72 are formed, thereby complete the lighting apparatus 261.

[0083] Fig. 31 shows a lighting apparatus 262. On one surface of the glass substrate 209, the RGB fluorescent material layers 210R, 210G, 210B composing the pixels are formed, and are covered with the transparent protective layer 211. On the opposite surface of the glass substrate 209, the light emitting devices 106 similar to those in the lighting apparatus 261 shown in Fig. 30 are formed in positions corresponded to the individual fluorescent material layers 210R, 210G, 210B (the same reference numerals are given for the portions commonly found in Fig. 30). The individual light emitting device is controlled by being supplied with current by a control circuit 75 based on the respective image control signals. This embodiment exemplifies a most simplified constitution in which the individual light emitting device is switched using transistors 75a, emission luminance of the pixels can be changed in a step-wise manner. The control circuit 75 is composed so as to effect independent control of supply current to the individual light emitting devices 106.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Claims of corresponding document: EP1349217

1. A light emitting device having a light emitting layer portion in which an n-type cladding layer, an active layer and a p-type cladding layer are stacked in this order, the p-type cladding layer being composed of a p-type  $\text{MgxZn}_{1-x}\text{O}$  (where,  $0 < x \leq 1$ ) layer.
2. The light emitting device as claimed in Claim 1, wherein the p-type  $\text{MgxZn}_{1-x}\text{O}$  layer contains N one or more selected from the group consisting of Ga, Al and In as the p-type dopant.
3. The light emitting device as claimed in Claim 1 or 2, wherein the active layer is composed of a semiconductor capable of forming type-II band lineup with respect to the p-type  $\text{MgxZn}_{1-x}\text{O}$  layer.
4. The light emitting device as claimed in any one of Claims 1 to 3, wherein the active layer is an In layer.
5. The light emitting device as claimed in Claim 1 or 2, wherein the active layer is composed of a semiconductor capable of forming type-I band lineup with respect to the p-type  $\text{MgxZn}_{1-x}\text{O}$  layer.
6. The light emitting device as claimed in any one of Claims 1, 2 and 5, wherein the active layer is a  $\text{MgyZn}_{1-y}\text{O}$  layer (where,  $0 \leq y < 1$  and  $x > y$ ).
7. The light emitting device as claimed in Claim 6, wherein the n-type cladding layer is an n-type  $\text{MzO}$  layer (where,  $0 \leq z < 1$ ).
8. The light emitting device as claimed in any one of Claims 1 to 7, wherein the surface of the p-type  $\text{MgxZn}_{1-x}\text{O}$  layer opposite to that in contact with the active layer is covered with a protective layer which comprises a conductive material or a semiconductor material.
9. The light emitting device as claimed in Claim 8, wherein the p-type  $\text{MgxZn}_{1-x}\text{O}$  layer has a structure in which oxygen-ion-packed layers and metal-ion-packed layers are alternately stacked in the thickness direction, and the protective layer is in contact with the oxygen-ion packed layer.
10. The light emitting device as claimed in Claim 8 or 9, wherein the protective layer is a transparent conductive material layer.
11. The light emitting device as claimed in Claim 10, wherein the transparent conductive material layer is used also as an electrode for supplying current for light emission.
12. The light emitting device as claimed in Claim 8 or 9, wherein the protective layer is a p-type compound semiconductor layer.
13. The light emitting device as claimed in Claim 12, wherein the p-type compound semiconductor layer is used also as a current spreading layer.
14. The light emitting device as claimed in Claim 8 or 9, wherein the protective layer is a metal layer.
15. The light emitting device as claimed in Claim 14, wherein the metal layer is used also as a light reflective layer for assisting light extraction from the n-type cladding layer side.
16. The light emitting device as claimed in Claim 14 or 15, wherein the metal layer is used also as an electrode for supplying emission current.
17. The light emitting device as claimed in any one of Claims 1 to 16, wherein the semiconductor composing the active layer is selected so as to have a band gap energy causative of light emission in visible light wavelength from 400 to 570 nm.

18. The light emitting device as claimed in any one of Claims 1 to 16, wherein the semiconductor composing the active layer is selected so as to have a band gap energy causative of light emission in ultraviolet wavelength from 280 to 400 nm.

19. A method of fabricating the light emitting device of any one of Claims 1 to 18, wherein the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer is formed by the metal organic vapor-phase epitaxy process.

20. The method of fabricating the light emitting device as claimed in Claim 19, wherein the metal or vapor-phase epitaxy process is carried out in an atmosphere conditioned at a pressure of  $1.33 \times 10^{-3}$  above.

21. The method of fabricating the light emitting device as claimed in Claim 19 or 20, wherein a metal element dopant is used as the p-type dopant, and the metal element dopant is supplied in a form of an organometallic compound containing at least one alkyl group, during the vapor-phase growth of the  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer.

22. The method of fabricating the light emitting device as claimed in Claim 21, wherein the metal element dopant is any one or more selected from the group consisting of Ga, Al, In and Li.

23. The method of fabricating the light emitting device as claimed in Claim 22, wherein any one or more selected from the group consisting of Ga, Al, In and Li are used together with N as the p-type dopant during the vapor-phase growth of the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer, an N-source gas is supplied together with the organometallic compound used as a source for the metal element dopant.

24. The method of fabricating the light emitting device as claimed in any one of Claims 19 to 23, wherein the n-type cladding layer, the active layer and the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer are formed so as to be sequentially stacked on a substrate.

25. The method of fabricating the light emitting device as claimed in any one of Claims 19 to 23, wherein the stacked structure of the n-type cladding layer, the active layer and the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer is formed so that a primary portion and a secondary portion thereof, which are corresponded to the portion of the stacked structure divided in two on one side of the active layer, are separately formed on the substrate, and the primary portion and the secondary portion are then bonded.

26. The method of fabricating the light emitting device as claimed in Claim 25, wherein the primary portion includes the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer, and the secondary portion includes a stacked structure of the n-type cladding layer and the active layer.

27. The method of fabricating the light emitting device as claimed in any one of Claims 19 to 26, wherein during formation of the p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  layer on the main surface of the substrate placed in the interior space of a growth chamber according to the metal organic vapor-phase epitaxy process, an oxygen-source gas is supplied through an oxygen-source gas exhaust port, and the organometallic compound used as a Mg and/or Zn source is supplied through an organometallic compound exhaust port located more closer to the main surface of the substrate than the oxygen-source gas exhaust port.

28. A visible-light emitting apparatus having a light emitting layer portion in which an n-type cladding layer, an active layer and a p-type cladding layer are stacked in this order, the p-type cladding layer comprising a semiconductor ultraviolet emitting device composed of a p-type  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  (where,  $0 < x \leq 1$ ) layer, and a fluorescent material which emits visible light as being irradiated by ultraviolet radiation from the semiconductor ultraviolet emitting device.

29. The visible-light emitting apparatus as claimed in Claim 28, wherein the ultraviolet radiation from the semiconductor ultraviolet emitting device is irradiated on a fluorescent material layer formed on a base member.

30. The visible-light emitting apparatus as claimed in Claim 29, wherein the semiconductor ultraviolet emitting device is disposed in a plural number, and the ultraviolet radiation from the individual semiconductor ultraviolet emitting devices are dedicated for light emission of the correspondent fluorescent material layers.

31. The visible-light emitting apparatus as claimed in Claim 30, wherein the apparatus is composed : lighting apparatus designed so that a plurality of the semiconductor ultraviolet emitting devices concomitantly allow the correspondent fluorescent material layer to emit light.

32. The visible-light emitting apparatus as claimed in Claim 31, wherein the fluorescent material layer corresponded to the individual semiconductor ultraviolet emitting devices are laterally integrated in :

33. The visible-light emitting apparatus as claimed in Claim 30, wherein the apparatus is composed : display apparatus in which a plurality of display units are arrayed along a display plane, the display units respectively comprising a set of an independently-controllable semiconductor ultraviolet emitting device and a correspondent fluorescent material layer, so as to make, using the fluorescent material layer of the individual display units as pixels, image display based on combination of light emission status of pixels.

34. The visible-light emitting apparatus as claimed in any one of Claims 29 to 33, wherein the base member and the fluorescent material layers are formed in a planar form.

35. The visible-light emitting apparatus as claimed in any one of Claims 29 to 34, wherein the base member is composed as a transparent substrate, the fluorescent material layers are formed on one surface of the transparent substrate, light extraction plane of the semiconductor ultraviolet emitting devices is oppositely disposed on the opposite surface thereof, so as to allow the ultraviolet radiation from the semiconductor ultraviolet emitting devices to irradiate the fluorescent material layers through the transparent substrate.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-170993

(P2002-170993A)

(43)公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	D 3 K 0 0 7
C 0 1 G 9/00		C 0 1 G 9/00	C 4 G 0 4 7
15/00		15/00	B 4 H 0 0 1
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08	Z 5 F 0 4 1
			J 5 F 0 4 5
審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-366118(P2000-366118)

(22)出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 石崎 順也

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社磯部工場内

(72)発明者 山田 雅人

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半  
導体株式会社磯部工場内

(74)代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

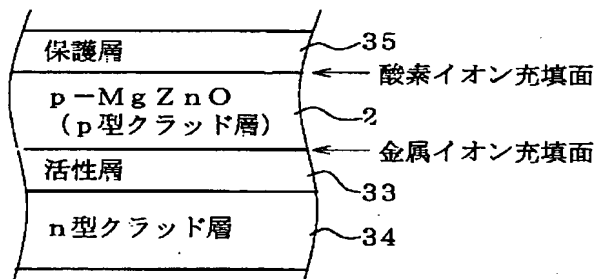
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 発光素子及びその製造方法、可視光発光装置

(57)【要約】

【課題】 発光層部の構成する際に希少金属の使用量が少なく、かつ比較的低温で成長でき、しかも青色光領域さらには紫外線領域にて高輝度発光が可能な発光素子を提供する。

【解決手段】 発光素子1は、p型クラッド層2、活性層33及びn型クラッド層34がこの順序にて積層された発光層部を有し、かつp型クラッド層2がp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 < x \leq 1$ ）層からなる。そして、その層形成をMOVPE法にて行なうことにより、成膜中の酸素欠損発生を効果的に抑制でき、良好な特性のp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層を得ることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型クラッド層、活性層及びp型クラッド層がこの順序にて積層された発光層部を有し、かつ前記p型クラッド層がp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ただし、 $0 < x \leq 1$ ）層からなることを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層がp型ドーパントとしてNと、Ga、Al及びInの一種又は2種以上とを含有することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】 前記活性層は、前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層との間にタイプIIのバンドラインナップを形成する半導体により形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記活性層はInGa<sub>0.5</sub>N層であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 前記活性層は、前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層との間にタイプIのバンドラインナップを形成する半導体により形成されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の発光素子。

【請求項6】 前記活性層は、 $Mg_y Zn_{1-y}O$ 層（ただし、 $0 \leq y < 1$ 、 $x > y$ ）であることを特徴とする請求項1、2及び5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項7】 前記n型クラッド層はn型 $Mg_z Zn_{1-z}O$ 層（ただし、 $0 \leq z < 1$ ）であることを特徴とする請求項6記載の発光素子。

【請求項8】 前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層の前記活性層に接しているのと反対側の表面が導電性材料又は半導体材料からなる保護層により覆われていることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の発光素子。

【請求項9】 前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層は、層厚方向に酸素イオン充填層と金属イオン充填層とが交互に積層された構造を有するとともに、前記保護層は前記酸素イオン充填層にて接触していることを特徴とする請求項8記載の発光素子。

【請求項10】 前記保護層は透明導電材料層であることを特徴とする請求項8又は9に記載の発光素子。

【請求項11】 前記透明導電材料層は発光通電用の電極に兼用されることを特徴とする請求項10記載の発光素子。

【請求項12】 前記保護層はp型化合物半導体層であることを特徴とする請求項8又は9に記載の発光素子。

【請求項13】 前記p型化合物半導体層は電流拡散層に兼用されることを特徴とする請求項12記載の発光素子。

【請求項14】 前記保護層は金属層であることを特徴とする請求項8又は9に記載の発光素子。

【請求項15】 前記金属層は前記n型クラッド層側から光取出しを行なう際の光反射層に兼用されている請

求項14記載の発光素子。

【請求項16】 前記金属層は発光通電用の電極に兼用されることを特徴とする請求項14又は15に記載の発光素子。

【請求項17】 前記活性層を構成する半導体として、波長400～570nmの可視光にて発光可能なバンドギャップエネルギーを有するものが選択されている請求項1ないし16のいずれかに記載の発光素子。

【請求項18】 前記活性層を構成する半導体として、波長280～400nmの紫外線にて発光可能なバンドギャップエネルギーを有するものが選択されている請求項1ないし16のいずれかに記載の発光素子。

【請求項19】 請求項1ないし18のいずれかに記載の発光素子を製造するための方法であって、前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を有機金属気相成長法により形成することを特徴とする発光素子の製造方法。

【請求項20】 前記有機金属気相成長法を、10torr以上の圧力を有した雰囲気中に行なうことを特徴とする請求項19記載の発光素子の製造方法。

【請求項21】 p型ドーパントとして金属元素ドーパントが使用され、前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層の気相成長を行なう際に、前記金属元素ドーパントを、アルキル基を少なくとも一つ含む有機金属の形で供給することを特徴とする請求項19又は20に記載の発光素子の製造方法。

【請求項22】 前記金属元素ドーパントがGa、Al、In及びLiの1種又は2種以上であることを特徴とする請求項21記載の発光素子の製造方法。

【請求項23】 p型ドーパントとしてGa、Al、In及びLiの1種又は2種以上からなる金属元素ドーパントとともにNが使用され、前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層の気相成長を行なう際にN源となる気体を金属元素ドーパント源となる有機金属とともに供給することを特徴とする請求項22に記載の発光素子の製造方法。

【請求項24】 前記n型クラッド層、前記活性層及びp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を、基板上に順次積層形成することを特徴とする請求項19ないし23のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【請求項25】 成長容器の内部空間に配置された基板の主表面上に前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を前記有機金属気相成長法により形成するに際して、前記内部空間に対し、酸素源ガス噴出口より酸素源ガスを供給し、また、前記主表面までの距離が前記酸素源ガス噴出口より近くなるように形成された有機金属噴出口よりMg及び／又はZn源となる有機金属を供給することを特徴とする請求項19ないし24のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【請求項26】 前記n型クラッド層、前記活性層及び前記p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層の積層構造を、前記活性層の片側にて2つに分割したものに相当する第一部分と

第二部分とをそれぞれ基板上に個別に形成し、それら第一部分と第二部分とを互いに張り合わせることを特徴とする請求項19ないし24のいずれかに記載の発光素子の製造方法。

【請求項27】 前記第一部分はp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を含み、前記第二部分は前記n型クラッド層と前記活性層との積層体を含むことを特徴とする請求項26に記載の発光素子の製造方法。

【請求項28】 n型クラッド層、活性層及びp型クラッド層がこの順序にて積層された発光層部を有し、かつ前記p型クラッド層がp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ただし、 $0 < x \leq 1$ ）層からなる半導体紫外線発光素子と、その半導体紫外線発光素子からの紫外線照射を受けて可視光を発光する蛍光体とを有することを特徴とする可視光発光装置。

【請求項29】 基体上に形成された蛍光体層に前記半導体紫外線発光素子からの紫外線が照射されることを特徴とする請求項28記載の可視光発光装置。

【請求項30】 前記半導体紫外線発光素子が複数個設けられ、各半導体紫外線発光素子からの紫外線により対応する蛍光体層を発光させることを特徴とする請求項29に記載の可視光発光装置。

【請求項31】 複数の前記半導体紫外線発光素子により、対応する蛍光体層を同時発光させる照明装置として構成されたことを特徴とする請求項30に記載の可視光発光装置。

【請求項32】 前記複数の前記半導体紫外線発光素子に対応する蛍光体層が、横方向に連なって一体に形成されていることを特徴とする請求項31に記載の可視光発光装置。

【請求項33】 紫外線発光状態が個別に制御可能とされた前記半導体紫外線発光素子と対応する蛍光体層との組からなる表示単位が表示面に沿って複数配列され、各表示単位の蛍光体層を画素として、それら画素の発光状態の組合せに基づき画像表示を行なう表示装置として構成されたことを特徴とする請求項30記載の可視光発光装置。

【請求項34】 前記基体及び前記蛍光体層は平面的に形成されていることを特徴とする請求項30ないし33に記載の可視光発光装置。

【請求項35】 前記基体は透明基盤として構成され、該透明基盤の片面に前記蛍光体層が形成される一方、これと反対側の面に前記半導体紫外線発光素子の光取出し面が対向するように配置され、前記透明基盤を介して前記蛍光体層に前記半導体紫外線発光素子からの紫外線が照射されるようになっていることを特徴とする請求項28ないし34のいずれかに記載の可視光発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体を用いた発

光素子、特に青色光あるいは紫外線の発光に適した発光素子とその製造方法、ならびに紫外線発光素子を用いた可視光発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】青色光領域の短波長発光を行なう高輝度発光素子が永らく要望されていたが、最近になってAlGaInN系材料を用いることにより、このような発光素子が実現している。また、赤色ないし緑色の高輝度発光素子と組み合わせることにより、フルカラー発光装置や表示装置などへの応用を図ることも急速に進みつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、AlGaInN系材料は比較的希少な金属であるGaとInとが主成分となるため、コストアップが避けがたい。また、成長温度が700～1000℃と高く、製造時に相当のエネルギーが消費されるのも大きな問題の一つである。これはコスト低減の観点においてはもちろん、省エネルギーや地球温暖化抑制に関する議論が喧しい昨今では、時流に逆行するという意味においても望ましくない。

【0004】本発明の課題は、発光層部を構成する際に希少金属の使用量が少なく、かつ比較的低温で成長でき、しかも青色光領域さらには紫外線領域にて高輝度発光が可能な発光素子とその製造方法、ならびに半導体紫外線発光素子を用いた可視光発光装置を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記の課題を解決するために、本発明の発光素子は、n型クラッド層、活性層及びp型クラッド層がこの順序にて積層された発光層部を有し、かつp型クラッド層がp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ただし、 $0 < x \leq 1$ ）層からなることを特徴とする。

【0006】また、本発明の発光素子の製造方法は、上記の発光素子を製造するために、p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を、有機金属気相成長法により形成することを特徴とする。

【0007】青色や紫外線領域の発光材料において、AlGaInNの代替材料候補としてはZnOが考えられる。しかしながら、ZnO系酸化物半導体材料は酸素欠損を生じやすいため、本質的にn型導電性となりやすく、発光素子を構成する上で不可欠なp型導電性を示すものを製造することは困難とみなされていた。また、仮にp型ZnOが得られたと仮定しても、ZnOの価電子帯上端のエネルギーレベルが比較的高いため、活性層との間にp型キャリアに対する障壁を十分な高さにて形成できず、発光効率の低下につながる場合もある。

【0008】そこで、本発明においては、ZnOのZnの一部をMgで置換した複合酸化物、すなわち、 $Mg_x$

$Zn_{1-x}O$  ( $0 < x \leq 1$ : 以下 該複合酸化物を  $MgZnO$  と略記することがあるが、これは、 $Mg:Zn:O=1:1:1$  であることを意味するものではない) を  $p$  型クラッド層の構成材料として用いる。 $MgZnO$  においては  $Mg$  の含有により、酸化物のバンドギャップエネルギー  $E_g$  が 価電子帯上端のエネルギーレベル  $E_v$  を低下させる形で増大する。これにより、活性層との間の  $p$  型キャリアに対する障壁高さが高くなり、発光効率を高めることができる。

【0009】上記のような効果を確実に達成するためには、 $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層中の酸素欠損濃度を  $10$  個/ $cm^3$  以下に留めることが望ましい。そのためには、 $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層を形成するための気相成長法としては、有機金属気相成長法 (MOVPE (Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) 法) を採用することが有効である。他の気相成長法である高周波スパッタリングや分子線エピタキシ (MBE (Molecular Beam Epitaxy)) は、成長雰囲気中の圧力が  $10^{-4} \sim 10^{-2}$  torr と低いと、酸素欠損の発生を抑制することが非常に困難であり、 $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層の形成が事実上不可能である。しかしながら、MOVPE法を用いた気相成長法は、成長中の酸素分圧を自由に变化させることができるため、雰囲気圧力がある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を効果的に抑制できる。その結果、従来不可能であった  $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層、特に、酸素欠損濃度を  $10$  個/ $cm^3$  以下とした  $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層を実現できるようになる。酸素欠損濃度は低ければ低いほどよい (つまり、 $0$  個/ $cm^3$  となることを妨げない)。

【0010】なお、特開平11-168262号公報には、上記  $AlGaInN$  系材料からなる発光層部、あるいは  $Zn$  及び  $Mg$  の酸化物あるいはその混晶から構成される発光層部を用いた二次元アレー面型発光装置が開示されている。該公報には、上記発光層部を可視光発光源として用いる態様のほか、発光層部を紫外線発光部として構成し、紫外線により各色の蛍光体層を励起発光させるフルカラーディスプレイも開示されている。しかしながら、特開平11-168262号公報には、 $Zn$  及び  $Mg$  の酸化物あるいはその混晶から構成される発光層部を、基板上へのエピタキシャル成長により形成すると記載されているのみで、 $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層を含む発光層部の構成、及び  $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層の具体的な形成方法に関しては記載も示唆もなされていない。

【0011】 $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層の MOVPE 法による層形成は、 $10$  torr 以上の圧力を有した雰囲気中で行なうことにより、成膜中の酸素欠損発生をより効果的に抑制でき、良好な特性の  $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層を得ることができる。この場合、より望ましくは、酸素分圧 ( $O_2$  以外の酸素含有分子も、含有される酸素を  $O_2$  に換算して組み入れるものとする) が  $10$  torr

$r$  以上とするのがよい。

【0012】このような  $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層を  $p$  型クラッド層として用いることで、青色光領域あるいは紫外線領域にて高輝度発光が可能な発光素子を容易に形成できる。また、 $p$  型クラッド層が、 $Ga$  や  $In$  のような希少金属を主成分としないため、発光層部全体における希少金属の使用量が少なくなり、ひいては発光素子を安価に製造できる。また、 $Mg_xZn_{1-x}O$  層は比較的低温で気相成長できるので、省エネルギーを図る上でも有効である。

【0013】 $Mg_xZn_{1-x}O$  が  $p$  型となるためには、適当な  $p$  型ドーパントを添加する必要がある。このような  $p$  型ドーパントとしては、 $N$ 、 $Ga$ 、 $Al$ 、 $In$ 、 $Li$ 、 $Si$ 、 $C$ 、 $Se$  の一種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、特に  $N$  を使用することが、良好な  $p$  型特性を得る上で有効である。また、金属元素ドーパントとしては  $Ga$ 、 $Al$ 、 $In$  及び  $Li$  の1種又は2種以上、特に  $Ga$  を使用することが有効である。これらは、 $N$  と共添加することにより、良好な  $p$  型特性をより確実に得ることができる。なお、 $Ga$  や  $In$  等を使用する場合も、その使用量はごくわずかであるから、コストアップ等の問題は生じない。

【0014】なお、十分な発光特性を確保するには、 $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層中の  $p$  型キャリア濃度が  $1 \times 10^{16}$  個/ $cm^3 \sim 8 \times 10^{18}$  個/ $cm^3$  となっているのがよい。 $p$  型キャリア濃度が  $1 \times 10^{16}$  個/ $cm^3$  未満になると十分な発光輝度を得ることが困難となる場合がある。他方、 $p$  型キャリア濃度が  $8 \times 10^{18}$  個/ $cm^3$  を超えると、活性層に注入される  $p$  型キャリアの量が過剰となり、 $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  層への逆拡散したり、あるいは障壁を乗り越えて  $n$  型クラッド層へ流入したりして発光に寄与しなくなる  $p$  型キャリアが増え、発光効率の低下につながる場合がある。

【0015】次に、本発明の可視光発光装置は、半導体紫外線発光素子として構成された上記本発明の発光素子、つまり、 $n$  型クラッド層、活性層及び  $p$  型クラッド層がこの順序にて積層された発光層部を有し、かつ前記  $p$  型クラッド層が  $p$  型  $Mg_xZn_{1-x}O$  (ただし、 $0 < x \leq 1$ ) 層からなる半導体紫外線発光素子と、その半導体紫外線発光素子からの紫外線照射を受けて可視光を発光する蛍光体とを有することを特徴とする。

【0016】可視光発光装置としては、従来、蛍光ランプが一般的に広く使用されている。しかし蛍光ランプには以下のような欠点がある。

- ・陰極放電を利用して紫外線を発生させるため、電極の蒸発消耗により比較的早期に寿命が付きやすい。
- ・高電圧を必要とする上、消費電力も大きい。
- ・安定器やスタータなどの余分な周辺回路が必要である。
- ・ランプ廃棄に伴い、紫外線放射源としてガラス管内に

封入された水銀が放出されるため、環境保護上の観点においても今後は敬遠されてゆくことが予想される。

【0017】しかしながら、本発明の可視光発光装置によると、紫外線源として半導体発光素子を用いるので経時的な劣化が小さく長寿命であり、また、基本的に発光素子への通電回路さえあれば連続発光可能であるから回路構成も簡略化できる。さらに、高電圧を必要とせず、抵抗損失も小さいので消費電力が少なく済む。また、水銀などの環境保護上望ましくない物質が使用されないため、エコロジカルにクリーンな発光装置が実現できる。そして、半導体紫外線発光素子として、本発明の発光素子を使用すれば安価であり、また、紫外線発光効率も高いので、より省エネルギーを図ることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光素子の要部の積層構造を模式的に示すものであり、n型クラッド層34、活性層33及びp型クラッド層2がこの順序にて積層された発光層部を有している。そして、p型クラッド層2がp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層 ( $0 < x \leq 1$  : 以下、p型 $MgZnO$ 層2と略記する場合がある) として形成されている。該p型 $MgZnO$ 層2には、p型ドーパントとして、例えばN、Ga、Al、In、Liの一種又は2種以上が微量含有されている。また、p型キャリア濃度は前述の通り  $1 \times 10^{16}$  個/cm<sup>3</sup> ~  $8 \times 10^{18}$  個/cm<sup>3</sup>、例えば  $10^{17}$  個/cm<sup>3</sup> ~  $10^{18}$  個/cm<sup>3</sup> 程度の範囲で調整される。

【0019】図2は、 $MgZnO$ の結晶構造を示すもので、いわゆるウルツ鉱型構造を有する。該構造では、酸素イオン充填面と金属イオン ( $Zn$ イオンまたは $Mg$ イオン) 充填面とがc軸方向に交互に積層される形となっており、図3に示すように、p型 $MgZnO$ 層2はc軸が層厚方向に沿うように形成される。酸素イオンが欠落して空孔を生ずると酸素欠損となり、n型キャリアである電子を生ずる。従って、このような酸素欠損が多く形成されすぎると、n型キャリアが増加してp型導電性を示さなくなる。そこで、p型 $MgZnO$ 層を形成する際には、酸素欠損の発生を如何に抑制するかが重要となる。

【0020】既に説明した通り、p型 $MgZnO$ 層2はMOVPE法により形成される。MOVPE法の成長原理自体は公知である。この気相成長の際に前述したp型ドーパントの添加を行なう。そして、該気相成長を、10torr以上の雰囲気圧力下にて行なうことにより、図4に示すように、酸素イオンの離脱が抑制され、酸素欠損の少ない良好なp型 $MgZnO$ 層2が得られる。

【0021】なお、p型 $MgZnO$ 層2はエピタキシャル成長により図5(a)に示すように単結晶層として形成されていることが理想的であるが、c軸が層厚方向に配向した構造が得られるのであれば、図5(b)に示す

ような多結晶層となっても比較的良好な発光効率が得られる。 $MgZnO$ の場合、例えば層成長を行なう基板厚さ方向に熱勾配を付与する等により、このような構造が比較的得やすいので好都合であるといえる。

【0022】図1に戻り、活性層33は、要求される発光波長に応じて適宜のバンドギャップを有するものを使用される。例えば、可視光発光に使用するものは、波長400~570nmにて発光可能なバンドギャップエネルギー $E_g$  (3.10~2.18eV程度)を有するものを選択する。これは、紫から緑色までをカバーする発光波長帯であるが、特に青色発光に使用する場合は、波長450~500nmにて発光可能なバンドギャップエネルギー $E_g$  (2.76~2.48eV程度)を有するものを選択する。また、紫外線発光に使用するものは、波長280~400nmのにて発光可能なバンドギャップエネルギー $E_g$  (4.43~3.10eV程度)を有するものを選択する。

【0023】活性層33は、例えば、p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層2との間にタイプIIのバンドラインナップを形成する半導体により形成することができる。このような活性層としては、例えば図6に示す発光素子1あるいは図7に示す発光素子100のように、InGaIn層 (以下、InGaIn活性層という) 3とすることができる。ここで、「活性層とp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層との間にタイプIIのバンドラインナップが形成される」とは、図8に示すように、p型クラッド層 (p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層2) の伝導体底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{cp}$ 、 $E_{vp}$ と、活性層の伝導体底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{ci}$ 、 $E_{vi}$ との間に次のような大小関係が成立している接合構造をいう：

$$E_{ci} > E_{cp} \quad \cdots (1)$$

$$E_{vi} > E_{vp} \quad \cdots (2)$$

【0024】該構造においては、活性層からp型クラッド層への電子 (n型キャリア) の順拡散に関しては特に障壁を生じないが、活性層からp型クラッド層への正孔 (p型キャリア) の逆拡散については比較的高いポテンシャル障壁が形成されるので、活性層におけるキャリア再結合が促進され、高い発光効率を実現することができる。なお、InNの混晶比を $\alpha$ として $In_\alpha Ga_{1-\alpha}N$ と表したとき、青色可視光発光を狙う場合は  $0.34 \leq \alpha \leq 0.47$  とするのがよく、紫外線発光を狙う場合は  $0 \leq \alpha \leq 0.19$  とするのがよい。

【0025】この場合、n型クラッド層としては、活性層との間でタイプIのバンドラインナップを形成する半導体を使用することが望ましい。このような活性層としては、例えば図6に示す発光素子1あるいは図7に示す発光素子100のように、n型 $AlGaIn$  ( $Al_\beta Ga_{1-\beta} In$ ) 層4とすることができる。「n型クラッド層と活性層との間にタイプIのバンドラインナップが形成

される」とは、図8に示すように、活性層の伝導体底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{ci}$ 、 $E_{vi}$ と、n型クラッド層（n型AlGaIn層4）の伝導体底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{cn}$ 、 $E_{vn}$ との間に次のような大小関係が成立している接合構造をいう：

$$E_{ci} < E_{cn} \quad \cdots (3)$$

$$E_{vi} > E_{vn} \quad \cdots (4)$$

【0026】これにより、n型クラッド層から活性層への電子の逆拡散に対して比較的高い障壁を生じるとともに、価電子帯上端には活性層の位置に量子井戸が形成されるので、正孔に対する閉じ込め効果が高められる。これは、いずれも活性層におけるキャリア再結合促進ひいては発光効率向上に寄与する。

【0027】図8の構造において、活性層からp型クラッド層への正孔逆拡散の抑制効果は、価電子帯上端におけるエネルギー障壁高さ（ $E_{vi} - E_{vp}$ ）を大きくすることにより高められる。そのためには、p型クラッド層を構成するp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層2の $MgO$ 混晶比、すなわち $x$ の値を増加させることが有効である。混晶比 $x$ は、必要とされる電流密度に応じて、キャリアのp型クラッド層への過剰な溢れ出しが生じないように定められる。例えば活性層をInGaIn層3とする場合、混晶比 $x$ は、発光ダイオードでは0.05～0.2程度、半導体レーザー光源では0.1～0.4程度とするのがよい。

【0028】一方、伝導帯底は活性層からp型クラッド層に向けて階段状に下がっているため、活性層中での発光再結合に寄与しなかった電子はキャリア濃度の高いp型クラッド層に流れ込むので、オージェ再結合等により発光にはもはや寄与しなくなる。従って、発光効率を高めるためには、p型クラッド層に流入する前になるべく多くの電子が正孔と再結合することが必要である。そのためには、活性層の厚さ $t$ を一定以上（例えば30nm以上）に大きくすることが有効である。図8（b）に示すように、活性層の厚さ $t$ が小さすぎると、p型クラッド層に流れ込んで発光に寄与しなくなる電子が増大し、発光効率の低下を招くことにつながる。他方、活性層の厚さ $t$ を必要以上に大きくすることは、活性層内でのキャリア密度の低下を招くので、発光効率が却って低下することにつながる。例えば2 $\mu m$ 以下の値とする。

【0029】また、図8においては、InGaIn活性層を用いた場合のように、 $E_{cp} > E_{vi}$ となっていること、つまりp型クラッド層と活性層との間で禁止帯がオーバーラップしていることが、接合界面での非発光再結合を抑制する上で有利である。

【0030】次に、図1に示すように、p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層2の活性層（InGaIn層）3に接しているのと反対側の表面は導電性材料又は半導体材料からなる保護層35により覆うことができる。 $MgZnO$ は水

分との反応により水酸化物等に転じて性能劣化しやすい性質があるので、p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層2に対して上記のような保護層35を設けることは、このような不具合を防止する上で極めて効果的である。

【0031】p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層は、図3に示すように、層厚方向に $c$ 軸が向いた構造、つまり、酸素イオン充填層と金属イオン充填層とが層厚方向に交互に積層された構造を有するものとなっている。この場合、電気的中性条件を考慮すれば、層の片側が金属イオン充填層の露出面（以下 金属イオン充填面という）となっている場合、他方の側は必ず酸素イオン充填層の露出面（以下 酸素イオン充填面という）となっている。そして、水分吸着による反応を生じやすいのは、この酸素イオン充填層の露出面側である。

【0032】例えば図1に示すように、活性層33との接触側が金属イオン充填面となっていれば、反対側が酸素イオン充填面となるため、これを前述の保護層35にて覆うことが有効となる。この場合、保護層35は酸素イオン充填面にてp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層2と接触する形となる。他方、活性層33との接触側を酸素イオン充填面とすれば、反対側は水分との反応に対して比較的不活性な金属イオン充填面となる。この場合は保護層35を省略することも可能であるが、保護層35を設ければより耐候性に優れた素子構造を得ることができる。

【0033】図6の発光素子1においては、保護層は透明導電材料層12とされている。透明導電材料層12すなわち材質の透明な保護層を設けることは、p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層2側を光取出し面とする場合に、その光取出し効率の向上に寄与する。この場合、透明導電材料層12を発光通電用の電極に兼用することが可能である。このようにすると、金属電極を設ける場合と異なり、電極自体が光を透過させることができるので、電極の周囲に光取出のための電極非形成領域を積極的に形成する必要がなくなり、光取出し効率を低下させることなく電極の面積化を図ることができる。また、電流拡散層の形成等も不要となるので、素子の簡略化を図ることができる。

【0034】透明導電材料層12の具体的な材質としては、 $In_2O_3 : Sn$ （スズドープ酸化インジウム：ITOと通称される）や $SnO_2 : Sb$ （アンチモンドープ酸化スズ：ネサ（Nesa）と通称される）を好適に使用することができる。ITOは導電性に優れ、素子駆動電圧の低減にも寄与できる。他方、ネサは、導電性はITOよりもやや劣るがより安価な利点がある。また、耐熱性が高いので、透明導電材料層12を形成した後に、高温の処理工程が必要となる場合などにおいても有効である。ITO膜はスパッタリングあるいは真空蒸着により製造でき、また、ネサ膜はCVD法により製造できる。また、これら透明導電材料層12をゾルゲル法により形

成してもよい。

【0035】図6の発光素子1は、より具体的には以下のような構造を有している。すなわち、サファイア（単結晶アルミナ）基板10上にGa<sub>2</sub>Nからなるバッファ層11が形成され、その上にn型クラッド層としてのn型AlGa<sub>2</sub>N層4、活性層としてのInGa<sub>2</sub>N層（以下InGa<sub>2</sub>N活性層という）3、及びp型クラッド層としてのp型MgZnO層2がこの順序にてエピタキシャル成長されることによりダブルヘテロ構造をなす発光層部が形成されている。また、p型MgZnO層2の表面が例えばITOからなる透明導電材料層12にて覆われる一方、n型AlGa<sub>2</sub>N層4とInGa<sub>2</sub>N活性層3とは一部が除去され、露出したn型AlGa<sub>2</sub>N層4の表面に金属電極13が形成されている。そして、透明導電材料層12側を正として金属電極13との間で通電することにより、発光層部からの光（青色光又は紫外線）が透明導電材料層12側から、あるいはサファイア基板10側から取り出される。なお、金属電極13（あるいは後述の金属反射層22あるいは金属電極21）は、Au、Ni、TiあるいはBeの1種又は2種以上を含有する金属、例えばAu-Be合金等にて構成できる。

【0036】次に、図7の発光素子100においては、保護層がp型化合物半導体層20とされている。p型化合物半導体層20は電流拡散層に兼用することができる。この場合、該p型化合物半導体層20よりも小面積の金属電極21を形成することにより、その周囲からの光取出しを可能としつつ該電極21からの電流をp型MgZnO層2の全面に拡散させることで光取出し効率を改善することが可能となる。この場合、p型化合物半導体層20は、光取出しを行なう上で十分な透光性を有していることが必要である。本実施形態では、p型化合物半導体層20はp型AlGa<sub>2</sub>N層であり、その上に金属電極21が形成されている。他の部分は図6の発光素子1と同じであるので、共通する要素に同一の符号を付与して詳細な説明は省略する。なお、p型化合物半導体層20が十分な導電性を有している場合、金属電極21を省略することも可能である。

【0037】図7の発光素子1について、その製造方法の一例を図9により説明する。まず、図9(a)に示すように、サファイア基板10の一方の主表面にGa<sub>2</sub>Nバッファ層11を形成し、次いでn型AlGa<sub>2</sub>N層（n型クラッド）層4を例えば層厚50nmにて、さらにInGa<sub>2</sub>N（ノンドープ）活性層3を層厚例えば30nmにてエピタキシャル成長させる。これらの層の形成は公知のMOVPE法あるいはMBE法にて行なうことができる。なお、本明細書においてMBEは、金属元素成分源と非金属元素成分源との両方を固体とする狭義のMBEに加え、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を固体とするMOMBE（Metal Organic Molecular Beam Epitaxy）、金属元素成分源を固体とし非金属元素

成分源を気体とするガスソースMBE、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を気体とする化学ビームエピタキシ（CBE（Chemical Beam Epitaxy））を概念として含む。

【0038】次に、図9(b)に示すように、p型MgZnO層（p型クラッド層）2を例えば層厚100nmにてエピタキシャル成長させる。p型ドーパントとして金属元素ドーパントを使用する場合、金属元素ドーパントを、アルキル基を少なくとも一つ含む有機金属の形で供給することができる。

【0039】p型MgZnO層2をMOVPE法にて形成する場合、主原料としては次のようなものを用いることができる：

- ・酸素源：NO<sub>2</sub> など；
  - ・Zn源：ジメチル亜鉛（DMZn） ジエチル亜鉛（DEZn） など；
  - ・Mg源：ビスシクロペンタジエニルマグネシウム（Cp<sub>2</sub>Mg） など。
- 【0040】また、p型ドーパント源としては次のようなものを用いることができる；
- ・Li源：ノルマルブチルリチウムなど；
  - ・Si源：モノシランなどのシリコン水素化合物など；
  - ・C源：炭化水素（例えばCを1つ以上含むアルキルなど）；
  - ・Se源：セレン化水素など。

【0041】また、Al、Ga及びInの1種又は2種以上は、Nとの共添加により良好なp型ドーパントとして機能させることができる。原料としては以下のようなものを使用できる；

- ・Al源；トリメチルアルミニウム（TMA1） トリエチルアルミニウム（TEA1） など；
- ・Ga源；トリメチルガリウム（TMGa） トリエチルガリウム（TEGa） など；
- ・In源；トリメチルインジウム（TMI<sub>n</sub>） トリエチルインジウム（TEIn） など。

p型ドーパントとして金属元素（Ga）とともにNが使用される場合、p型MgZnO層の気相成長を行なう際にN源となる気体をGa源となる有機金属とともに供給するようにする。例えば、本実施形態では、酸素源として使用するNO<sub>2</sub>がN源としても機能する形となる。

【0042】MOVPE法によるp型MgZnO層2の気相成長は、基板の配置された成長炉内を例えば300～700℃に昇温し、ここに上記の原料を気体状態にてキャリアガスとともに送り込むことにより実施できる。キャリアガスとしては、例えば窒素ガスあるいはアルゴンガスを使用することができる。

【0043】図32に示す例では、成長容器115の内部空間115aに配置された基板110の主表面111上に、p型Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O層2がMOVPE法により形成される。基板110は図9(a)に示す状態のも

のであり、主表面111は図9(a)の活性層3の表面である。この場合、内部空間115aに対し、酸素源ガス噴出口116aより酸素源ガスOQを供給し、また、主表面111までの距離が酸素源ガス噴出口116aより近くなるように形成された有機金属噴出口117aよりMg及び/又はZn源となる有機金属MOを供給することが、酸素欠損の少ない(具体的には10個/cm<sup>3</sup>以下の)p型Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O層2を得る上で有効である。このとき、成長容器115に供給する酸素源(VI族)ガスOQのモル濃度を有機金属(II族)MOのモル濃度の2000~3000倍程度に高くする(すなわち、供給II/VI比を2000~3000にする)とさらに効果的である。

【0044】図32の実施形態では、サセプタ119に内蔵されたヒータ118により基板110が加熱されるようになっている。また、成長容器115に接続された酸素源ガス供給配管116の開口部が酸素源ガス噴出口116aを形成している。さらに、成長容器115内に進入する有機金属供給配管117の先端部が、p型Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O層2を形成すべき主表面111の上方近傍に位置し、該先端部に有機金属噴出口117aが形成されて、有機金属ガスを主表面111に向けて吹き付けるようになっている。

【0045】また、反応容器内の圧力を10torr以上に保持して気相成長を行なうようにすることが有効である。これにより酸素の離脱が抑制され、酸素欠損の少ない良好なp型特性を有したMgZnO層を合成することができる。特に酸素源としてNO<sub>2</sub>を使用する場合、上記の圧力設定によりNO<sub>2</sub>の解離が急激に進行することが防止され、酸素欠損の発生をより効果的に抑制することが可能となる。

【0046】雰囲気圧力は高ければ高いほど酸素離脱抑制効果は高められるが、760torr(1気圧)程度までの圧力でも効果は十分顕著である。例えば、760torr以下であれば、反応容器内が常圧又は減圧となるので容器シール構造が比較的簡略なもので済む利点がある。他方、760torrを超える圧力を採用する場合は、容器内が加圧となるので内部の気体が漏れ出さないようにやや強固なシール構造を、また、圧力が相当高い場合には耐圧構造等を考慮する必要があるが、酸素離脱抑制効果は一層顕著となる。この場合、圧力の上限は、装置コストと達成できる酸素離脱抑制効果との兼ね合いにより適当な値に定めるべきである(例えば、7600torr(10気圧)程度)。

【0047】こうしてp型MgZnO層2を形成すれば、基板を反応容器から取り出し、図9(c)に示すように、透明導電材料層12を形成する。ITO膜を使用する場合は、高周波スパッタリングあるいは真空蒸着等により形成することが可能である。そして、図9(d)に示すように、p型MgZnO層2及びInGaN活性層

3の一部をガスエッチング等により除去してn型AlGaIn層4を露出させ、ここに真空蒸着等にて金属電極13を形成することにより、図6に示す発光素子1が完成する。なお、適当な大きさの素子とするために、工程(c)の後、基板をダイシングし、その後ダイシングされた個々の基板に対し(d)の工程が実施される。また、最終製品となるまでには、通電用リード線のボンディングや樹脂モールド等の工程が続くが、常識的な事項なので詳細な説明は省略する(以下の他の実施形態においても同じ)。また、図7に示す発光素子100の場合は、p型MgZnO層2の後、さらにp型AlGaIn層をMOVPE法等により気相成長し、その上に金属電極21を形成する点を除いては、図9と同様の工程により製造できる。

【0048】次に、p型MgZnO層2の保護層は、図11に示す発光素子101のように、金属層22とすることも可能である。この場合、金属層22はn型クラッド層4側から光取出しを行なう際の光反射層(以下、金属反射層22という)に兼用することができる。このようにすれば、発光層部からp型クラッド層2側に向かう光をn型クラッド層(n型AlGaIn層)4側に反射させることで、光取出し効率を一層向上させることができる。この場合、例えばn型クラッド層4側に電極を取り付けることで、金属反射層(金属層)22は発光通電用の電極に兼用することが当然可能となる。図11に示す発光素子では、n型クラッド層4と直接接する形でその表面を部分的に覆う金属電極23が形成されている。光はこの金属電極23の周囲から取り出される形となる。また、図6あるいは図7の発光素子1、100と異なり、サファイア基板10は除去されている。

【0049】図10は、上記発光素子101の製造工程の一例を示すものである。サファイア基板上10上にバッファ層11と、発光層部となる各層4、3、2とを形成する(a)及び(b)の工程は、図9と同じである。そして図10(c)では、ITO膜を形成する代わりにAu層などの金属反射層22を真空蒸着等により形成する。また、図10(d)ではサファイア基板10の除去を行なう。例えばGaInバッファ層11が用いられている場合、サファイア基板10の裏面側からエキシマレーザーを照射することによりGaInバッファ層11が溶解し、サファイア基板10を簡単に剥離除去することができる。なお、工程(c)と工程(d)とは入れ替えてもよい。そして、図11に示すように、サファイア基板10の除去されたn型クラッド層4の裏面側に金属電極23を真空蒸着等により形成し、さらにダイシングすることにより発光素子101が得られる。なお、バッファ層又はバッファ層とは別に設けられた剥離層を化学エッチング等により溶解してサファイア基板10の除去を行なうようにしてもよい。

【0050】なお、図12に示す発光素子99のように、

金属電極23とn型AlGaIn層との間に電流拡散層24(例えばn型AlGaIn層)を挿入してもよい。また、図13に示す発光素子98のように、金属電極23に代えてITO膜のような透明導電材料層25を形成してもよい。

【0051】次に、活性層は、p型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層との間にタイプIのバンドラインナップを形成する半導体により形成することもできる。このような活性層は、例えば $Mg_y Zn_{1-y} O$ 層(ただし、 $0 \leq y < 1$ 、 $x > y$ )として形成することができる。「活性層とp型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層との間にタイプIのバンドラインナップが形成される」とは、図17に示すように、p型クラッド層(p型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層2)の伝導体底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{cp}$ 、 $E_{vp}$ と、活性層の伝導体底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{ci}$ 、 $E_{vi}$ との間に次のような大小関係が成立している接合構造をいう：

$$E_{ci} < E_{cp} \quad \cdots (5)$$

$$E_{vi} > E_{vp} \quad \cdots (6)$$

【0052】該構造では、図8に示すタイプII型のバンドラインナップと異なり、活性層からp型クラッド層への電子(n型キャリア)の順拡散に関してもポテンシャル障壁が生ずる。そして、活性層とn型クラッド層との間に図8と同様のタイプI型バンドラインナップが形成されるようn型クラッド層の材質選択を行えば、活性層の位置には、伝導帯底及び価電子帯上端の両方に量子井戸が形成され、電子と正孔との双方に対して閉じ込め効果が高められる。その結果、キャリア再結合促進ひいては発光効率向上が一層顕著となる。n型クラッド層の材質は図6に示すようなAlGaInなどでもよいが、n型 $Mg_z Zn_{1-z} O$ 層(ただし、 $0 \leq z < 1$ )を使用すれば、発光層部をなす全ての層が $Mg Zn O$ 系の酸化物材料にて構成できるため(以下、このような発光層部を「全酸化物型発光層部」という)、前記したGaやInなどの希少金属を使用する必要がなくなり(ドーパントを除く)大幅なコスト削減が可能となる。ここで、 $x=y$ とすれば、量子井戸の両側のポテンシャル障壁高さは等しくなる。

【0053】なお、活性層の厚さは、活性層内でのキャリア密度の低下を招かず、かつトンネル効果にて活性層を通過するキャリアが増加し過ぎないように、例えば30~1000nmの値とする。

【0054】 $Mg_y Zn_{1-y} O$ 層からなる活性層(以下、 $Mg_y Zn_{1-y} O$ 活性層という：ただし $y=0$ の場合を含む)において、 $y$ の値は、バンドギャップエネルギー $E_g$ を決める因子ともなる。例えば、波長280~400nmの紫外線発光を行なわせる場合は $0 \leq y \leq 0.5$ の範囲にて選択する。また、形成される井戸障壁の高さは発光ダイオードでは0.1~0.3eV程度、半導体レーザー光源では0.25~0.5eV程度

とするのがよい。この値は、p型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層、 $Mg_y Zn_{1-y} O$ 活性層及びn型 $Mg_z Zn_{1-z} O$ の組成、すなわち $x$ 、 $y$ 、 $z$ の数値の選択により決定できる。そして、量子井戸構造の形成を前提として考えれば、活性層はMgの含有は必須とはならないが(つまり $ZnO$ を使用できる)、p型及びn型クラッド層はMgの含有が必須となる。

【0055】図14は上記の発光素子の具体例の一つを示すものである。該発光素子102においては、n型クラッド層としてのn型 $Mg_z Zn_{1-z} O$ 層54、 $Mg_y Zn_{1-y} O$ 活性層53、及びp型クラッド層としてのp型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層52がこの順序にてエピタキシャル成長されることによりダブルヘテロ構造をなす発光層部が形成されている。他の構造は図6の発光素子1と同じであるため、共通する部分に同一の符号を付与して詳細な説明は省略する。また図15の発光素子103は図12の発光素子99において発光層部を上記のダブルヘテロ構造と置き換えたものに相当する。さらに、図16の発光素子104は図13の発光素子98の発光層部を上記のダブルヘテロ構造にて置き換えたものに相当する。

【0056】なお、 $Mg_y Zn_{1-y} O$ 活性層53とn型 $Mg_z Zn_{1-z} O$ 層54とを、n型キャリア濃度が異なるのみで同一組成(すなわち $y=z$ )とし、図17において両層間の接合をホモ接合とした発光素子の構造も可能である。この場合、ポテンシャル障壁が、p型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層52と $Mg_y Zn_{1-y} O$ 活性層53( $z > y$ )との間にのみ生ずるシングルヘテロ構造となる。

【0057】以下図18により、上記全酸化物型発光層部を有した発光素子の製造工程の一例を図16の発光素子104の場合を例にとって説明する。まず、図18(a)に示すように、サファイア基板10上にGaInバッファ層11をエピタキシャル成長し、次いでn型 $Mg_z Zn_{1-z} O$ 層54(層厚例えば50nm)、 $Mg_y Zn_{1-y} O$ 活性層53(層厚例えば30nm)及びp型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層52(層厚例えば50nm)をこの順序にて形成する(形成順序を逆転させてもよい)。これら各層のエピタキシャル成長は、図6あるいは図7の発光素子1、100と同様、MOVPE法にて形成できる。MOVPE法を用いる場合は原料も同様であるが、n型 $Mg_z Zn_{1-z} O$ 層54、 $Mg_y Zn_{1-y} O$ 活性層53及びp型 $Mg_x Zn_{1-x} O$ 層52を全て同じ原料を用いて同一の反応容器内に連続的に形成できる利点がある。他方、本構成では、GaInバッファ層11との反応性を低減し、格子整合性を高めるために、多少低めの温度例えば300~400度℃にて成長を行なうことが望ましい。

【0058】この場合、混晶比 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の違いにより、層毎にMg源及びZn源となる有機金属の流量比を

マスフローコントローラ等により制御する。また、 $Mg_y Zn_{1-y}O$  活性層 53 及び p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層 52 を形成する際は、酸素欠損発生を抑制するために、図 32 を用いてすでに説明したものと同様の方法を採用することが望ましい。他方、n 型  $Mg_z Zn_{1-z}O$  層 54 の形成に際しては酸素欠損を積極的に生じさせて n 型とする方法を採用できる。 $Mg_y Zn_{1-y}O$  活性層 53 及び p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層 52 を形成する場合よりも雰囲気圧力を下げる（例えば 10 torr 未満とする）ことが有効である。また、n 型ドーパントを別途導入する形で層形成を行なってもよい。あるいは、供給原料の II 族と VI 族との比（供給 II/VI 比）を大きくしても良い。

【0059】例えば、一例として、次のような工程が可能である。まず、 $NO_2$ 、 $DEZn$  及び  $Cp_2Mg$  を用いた MOVPE 法により、厚さ 50 nm の n 型  $Mg_z Zn_{1-z}O$  層 54 を 雰囲気圧力 5 torr で温度約 300℃ にて形成する。次に、雰囲気圧力を 760～7600 torr として温度約 300℃ にて  $Mg_y Zn_{1-y}O$  活性層 53 を形成する。最後に、例えばノルマルブチルリチウムをドーパントガスとして導入することにより、温度 300～400℃ にて厚さ 50 nm の p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層 52 を形成する。

【0060】このようにして発光層部の形成が終了すれば、図 18 (b) に示すように p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層 52 上に保護層としての金属反射層 22 を形成し、図 18 (c) に示すようにサファイア基板 10 を剥離した後、n 型  $Mg_z Zn_{1-z}O$  層 54 側に保護層としての透明導電材料層 25（例えば ITO 膜）を形成する。これらの工程は、既に説明したものと同様である。その後、図 18 (d) に示すように、ダイシングすれば発光素子 104 が得られる。この例からもわかるように、p 型クラッド層と n 型クラッド層の両方が  $MgZnO$  にて構成されるため、両層とも活性層に接しない側を保護層で覆うことが望ましいといえる。なお、図 14 に示す発光素子 102 のように、サファイア基板などの成長基板を剥離せず そのまま素子の一部として流用する場合は、該成長基板が保護層の役割を兼ねるものとなる。

【0061】以上説明した方法では 各層 52～54 を  $MgZnO$  単結晶層として MOVPE 法によりヘテロエピタキシャル成長させる形にしていたが、 $MgZnO$  層のみからなる発光層部は、図 5 (b) に示すような、層厚方向に c 軸配向した多結晶層であっても良好な発光特性を示すことができるので、多結晶基板や、図 27 に示す発光素子 105 のように、ガラス基板 9 上に各層 52～54 を成長させることもできる（この実施形態では、ガラス基板 9 の上に薄い n 型  $ZnO$  バッファ層 8 形成してから 発光層部をなす各層 52～54 を成長させている）。例えば、図 28 (a) に示すように、ガラス基板上 9 上に、例えばレーザービームスパッタリングな

どの低温型気相成長方法を用いることにより、n 型  $ZnO$  バッファ層 8、発光層部をなす各層 52～54 を形成し、さらに金属反射層 22 を形成した後、素子分離のためダイシングする。そして、図 28 (b) に示すように、n 型  $Mg_z Zn_{1-z}O$  層 54 の一部を露出させて金属電極 13 を形成すれば、発光素子 105 が得られる。該発光素子 105 は、発光層部からの光を、金属反射層 22 からの反射光も含めてガラス基板 9 を介して取り出すことができる。なお、各層 52～54 を、c 軸配向層として形成する方法としては他に、ゾルゲル法を用いた方法も可能である。

【0062】なお、以上説明した実施形態では、発光層部をなす p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層、活性層及び n 型クラッド層を、基板上に順次積層形成する形で製造していたが、いわゆる貼り合せ技術を用いて同様の積層構造を得るようにすることも可能である。例えば、p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層、活性層及び n 型クラッド層の積層構造を、活性層の片側にて 2 つに分割したものに相当する第一部分と第二部分とをそれぞれ基板上に個別に形成し それら第一部分と第二部分とを互いに張り合わせる。図 19 に その具体的な例を示している。図 19 (a) に示すように、第一部分 PP は p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層 2 を含む。本実施形態では、サファイア基板 10 上に  $GaN$  バッファ層 11 を介して p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層 2 をエピタキシャル成長させている。他方 第二部分 SP は活性層 53 と n 型クラッド層 54 との積層体を含む。サファイア基板 10 上に  $GaN$  バッファ層 11 を介して n 型  $Mg_z Zn_{1-z}O$  層 54 と  $Mg_y Zn_{1-y}O$  活性層 53 とをエピタキシャル成長させている。これら第一部分 PP と第二部分 SP とを、図 19 (b) に示すように、 $Mg_y Zn_{1-y}O$  活性層 53 と p 型  $Mg_x Zn_{1-x}O$  層 2 との間で重ね合わせ、適当な温度（例えば 300～500℃ 程度）で熱処理することにより、貼り合わせを行なう。

【0063】以下 本発明の発光素子の応用例について説明する。すでに説明したように、本発明の発光素子は活性層のバンドギャップの選択により、図 20 (a) に示すように可視光発光素子 200 とすることもできるし、同図 (b) に示すように、紫外線発光素子 201 とすることもできる。図 20 には、活性層 203、203' にて発生した光を、n 型クラッド層 204 側に形成された金属反射層 22 にて反射させつつ、p 型クラッド層 202 側に形成された透明導電材料層 25 側から取り出すようにしているが、電極等の形成形態や光の取出し形態はもちろんこれに限定されるものではなく、図 6、図 7、図 11、図 12、図 27 等、種々の形態が可能であることはいうまでもない。

【0064】可視光発光素子 200 として使用する場合は、一般表示用に使用できることはもちろんである。特に、高輝度の青色発光が実現することで、高性能で低消

費電力かつコンパクトなフルカラー表示器あるいはフルカラーLEDディスプレイを実現することができる。また、紫外線発光素子201として使用する場合も含め、光ファイバ通信用発光源やフォトカプラ用点光源などとして使用することが可能である。前者においては、高輝度の短波長発光が可能となることで情報伝送密度を飛躍的に向上させることができる利点がある。また、本発明の発光素子はレーザー光源として使用することも可能であるが、小型・軽量の短波長レーザー出射ユニットを構成することが可能となり、例えば光記録用のレーザー光源として用いることで、記録密度を飛躍的に高めることができるようになる。

【0065】また、半導体を用いた紫外線発光素子が実現することで、電極放電を利用した従来の紫外線光源よりも圧倒的な軽量・小型化、省エネルギー化及び長寿命化を図ることが可能となる。

【0066】また、図21に示すように、p型クラッド層202、活性層203'及びn型クラッド層204がこの順序にて積層された構造の発光層部201mを有する半導体紫外線発光素子を蛍光体210と組み合わせることで新しいタイプの可視光発光装置を実現することができる。具体的には、半導体紫外線発光素子からの紫外線照射を受けて、光励起された蛍光体210が可視光を放射する。これは、原理としては、蛍光ランプやCRT (Cathode Ray Tube) 等と基本的には同じであるが、紫外線光源として半導体発光素子を使用する点に決定的な違いがある。これによりもたらされる効果については、すでに「課題を解決するための手段及び作用・効果」の欄にて述べた。以下、その具体的な実施形態についてさらに詳しく説明する。

【0067】まず、図22に示すように、半導体紫外線発光素子（以下、単に発光素子ともいう）201からの紫外線は、基体209上に形成された蛍光体層210に照射されるように構成することができる。このような基体209を用いることで、装置の発光部分の形状を基体209の形状に応じて自由に選択することができ、種々の目的に応じて装置外観形態を柔軟に設計できる利点がある。例えば、図22の発光装置250では、基体209及び蛍光体層210がいずれも平面的に形成されている。これは、省スペース化に大きく寄与する。例えば、基体209を薄板状に形成し、これに蛍光体層210を形成する形とすれば、発光層部が本来非常に薄くできるため、図24に示すように極薄型（例えば厚さ $t_d$ が10mm以下あるいは5mm以下のようなもの；場合によっては1mm程度まで薄型化することも可能である）で光輝度の発光装置251を実現することが可能である。また、用途に応じて、図25に示すように、曲面状の基体210を用いることもできる。

【0068】図22、図24及び図25に示す発光装置250、251及び252は、個々の構成要素は形状の

違いを除いて共通しているので、以下、より詳しい構造に付き、図22の発光装置250で代表させて説明する。まず、発光素子201は複数個設けられ、各発光素子201からの紫外線により、対応する蛍光体層210を発光させるようにしている。このようにすることで、装置の発光面積を容易に大型化できる利点がある。本発光装置250は、複数の発光素子210により、対応する蛍光体層を同時発光させる照明装置として構成されており、大面積で薄型かつ長寿命の照明装置が実現されている。

【0069】なお、蛍光体層210は、複数の発光素子210に対応する部分210aが、横方向に連なって一体に形成されているが、このようにすれば蛍光体層部分210aを単一の蛍光体層210として一括形成できるので製造が容易である。この場合、蛍光体層部分210aを発光素子210により覆われる部分と考えたとき、発光素子210と蛍光体層部分210aとの距離関係により、発光素子201からの紫外線が外方に広がって蛍光体層部分210aの外側に漏れ出し、結果的に蛍光体層部分210aよりも広い領域で発光を生じさせることも可能である。従って、蛍光体層210と発光素子201との距離を適当に調整することによって、隣接する発光素子201、201間に多少の隙間ができていても、個々の発光素子201、201からの紫外線による蛍光体層210の可視光発光領域が互いに接続され、蛍光体層210の全面に渡ってムラの少ない均一な発光を生じさせることができるようになる。

【0070】発光装置250においては、基体は透明基盤209として構成され、該透明基盤209の片面に蛍光体層210が形成されている。これと反対側の面に発光素子201の光取出し面が対向するように配置され（ここでは密着して配置されている）透明基盤209を介して蛍光体層210に発光素子201（半導体紫外線発光素子）からの紫外線が照射されるようになっている。この構成によると、透明基盤209の両面を利用して発光素子201（半導体紫外線発光素子）と蛍光体層210とを振り分けて配置することができ、装置のコンパクト化と構成の簡略化とを図る上で一層効果的である。

【0071】なお、透明基盤209はガラス板や透明プラスチック（例えばアクリル樹脂など）を使用できる。発光素子201は透明基盤209に対し、光取出し面側を例えば接着剤等により貼り付けて配置することができるが、例えばガラス板を用いる場合は、発光素子201の発光層部を該ガラス板上に成長させることも可能である。なお、個々の発光素子201、201による蛍光体層210の可視光発光領域を互いに接続したい場合は、このような接続が生ずる程度に紫外線が広がるよう、透明基盤209の厚さを調整しておけばよい。逆に、発光素子201を蛍光体層210に近づけるほど紫外線の広

がりが少なくなり、後述する表示装置等への用途においては、画素の鮮明化等において有利となる。

【0072】図22の発光装置250においては、蛍光体層210の表面が透明プラスチック等で構成された透明保護層211により覆われている。また、透明基盤209の発光素子201の配置側をケース212で覆っている。なお、ムラの少ない均一な発光を生じさせるための別の方法としては、図23に示すように、光分散板212を介して光を取り出すようにする構成も可能である。本実施形態では、蛍光体層210と光分散板212との間に透明保護層211を設けている。

【0073】なお、蛍光体の材質としては、紫外線励起発光が可能なものであればどのようなものを用いてもよい。例えば、白色光を発光させたい場合は、蛍光ランプ等にて使用されている公知の蛍光体材料、例えばハロリン酸カルシウム ( $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaFCI}/\text{Sb, Mn}$ ) を使用でき、例えばFとCl, SbとMnのそれぞれの量を調整することにより、種々の色温度の白色光を得ることができる。なお、赤・緑・青 (RGB) の3波長領域での幅の狭い発光を組み合わせれば、より演色性の優れた照明を実現できる。この場合、各色の蛍光体を混ぜて使うことになるが、代表的なものとして、例えば  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  (R: 中心波長611nm)、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}^{3+}$  (G: 中心波長543nm)、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$  (B: 中心波長452nm) の組合せがある。

【0074】次に、図26に示すように、蛍光体層は各発光素子201に対応するもの (210R, 210G, 210B) を個別に分離して設けてもよい。この構成は、照明装置においても採用可能であるが、表示装置としての応用を図る上でより重要である。この場合、発光素子201は紫外線発光状態を個別に制御可能としており、各発光素子201に対応する蛍光体層との組 (201/210R, 201/210G, 201/210B) を表示単位として、表示面DP (透明基盤209の板面にて形成されている) に沿ってこれを複数配列しておく。図26(b)は、カラー表示の場合を示しており、RGBの蛍光体層210R, 210G, 210Bが、同一色のものが隣接しないように配置されている。そして、各表示単位の蛍光体層210R, 210G, 210Bを画素として、それらの発光状態の組合せに基づき画像表示を行なうことができる。

【0075】この方式の表示装置には、種々の大きな利点がある。

- ・CRTやプラズマディスプレイなどと異なり、紫外線源としてフィラメントや電極あるいは電子銃を使用しないため長寿命であり、また駆動電圧が低い消費電力が小さい。

- ・液晶ディスプレイと同程度の薄型化が図れ、かつ発光型であるためバックライト等が不要である。さらに、視

認方向性の問題もほとんど生じない。

- ・全酸化物型発光層部 (図16等) を用いる構成では、 $\text{MgZnO}$  を希酸やアルカリを用いて簡単に溶解できるので、化学エッチングにより画素に対応した発光層部のパターンニングが簡単に行なえる。従って、微細な画素を有した高解像度のディスプレイを容易に実現できる。なお、蛍光体を用いず、図20(a)に示す可視光発光素子200を直接画素として用いるLEDディスプレイを構成することも可能であるが、全酸化物型発光層部の使用により、従来のものよりもはるかに小型で高解像度のLEDディスプレイを実現できる。

【0076】以上説明した照明装置及び表示装置は、使用する発光素子201への通電配線も含めて、種々の構成形態が可能であるが、以下、いくつかの例を示す。図29は薄型の照明装置260を構成したもので、アクリル板等の透明板74の裏面側に蛍光体層10を形成し、その上に、図27に示す発光素子105 (ガラス基板9を用いたもの: 製造方法は図28を用いてすでに説明した) を、複数個接着剤を用いて貼り付けてある (発光層部の厚さを誇張して描いてあり、実際にはもっと薄い)。そして、各素子105の電極13及び22に対し、通電配線71, 72と電極端子13a, 22aを形成した配線板を重ね合わせて全体をケース73によりモールドしている (本実施形態では、配線板がモールド用のケース73の一部に兼用されている)。そして、ケース73には、通電配線71, 72の末端を取り出す形でコネクタ75が形成されている。ここに電源76を接続することで、各素子105が通電される。

【0077】なお、電源76としては直流電源を用いることができるが、交流を整流したのみの脈流にて駆動することも可能であり、さらに、半波波形となることが問題にならなければ、交流電源にて直接駆動することも可能である。

【0078】また、従来の蛍光ランプの場合、調光機能を付加するには、電極保温と交流位相制御とを同時に行なう必要があったため回路構成の複雑化が避けがたく、高級な照明設備以外には搭載しにくい事情があった (なお、直列インピーダンス切り換えにより調光を行なうものもあるが、非常に不経済である)。しかしながら、本発明の照明装置260によれば、発光素子105への供給電圧を変化させる方式、あるいはデューティ比制御により平均電流を変化させる方式等により、複雑な回路構成を用いなくとも簡単に調光を行なうことができる利点がある。

【0079】次に、図30は、ガラス基板209上に発光素子106の発光層部53, 54, 52を成長させたタイプの照明装置261を示すものである。ガラス基板209の片面に蛍光体層210及び透明保護膜211を形成し、反対側には、各発光素子106の形成領域に対応する形で、ITO等の透明導電材料からなる電極層2

20のパターンを、フォトリソグラフィ等を用いて形成する。そして、その上に、例えば適当なバッファ層221を介して全酸化物型の発光層部54, 53, 52を順次形成し、次いで各電極層220の一部が露出するように化学エッチングによりパターンニングして、個々の素子106の発光層部に分離する。最後に、それら発光層部のそれぞれに金属反射膜22を形成し、必要な配線部71, 72を設ければ、照明装置262が完成する。

【0080】図31は、表示装置262の構成例を示すものである。ガラス基板209の片面には、画素を構成するRGBの蛍光体層210R, 210G, 210Bが形成され、透明保護層211により覆われている。他方、ガラス基板209の反対側の面には、各蛍光体層210R, 210G, 210Bに対応する位置に、図30の照明装置261と同様の発光素子106が形成されている（図30との共通部分に同一の符号を付与している）。各発光素子は、個別の画像制御信号により制御回路75により通電制御される。本実施形態では、ごく簡単な例として、トランジスタ75aにより各発光素子106のスイッチングを行なう形態としているが、画素の発光輝度を階調的に変化させる場合は、各発光素子106の通電電圧を個別に制御するものとして制御回路75を構成しておけばよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の概念図。

【図2】MgZnOの結晶構造を示す模式図。

【図3】MgZnO層の金属イオンと酸素イオンとの配列形態を示す模式図。

【図4】MgZnO層を形成する際に生ずる酸素離脱を、雰囲気圧力により抑制する様子を表す説明図。

【図5】MgZnO層を単結晶層及びc軸配向多結晶層として形成する例を示す模式図。

【図6】本発明に係る発光素子の第一の実施形態を示す断面模式図。

【図7】本発明に係る発光素子の第二の実施形態を示す断面模式図。

【図8】タイプI型とタイプII型のバンドラインナップの接合構造を用いた発光素子のバンド模式図。

【図9】図6の発光素子の、製造工程の一例を示す説明図。

【図10】図11の発光素子の、製造工程の一例を示す説明図。

【図11】本発明に係る発光素子の第三の実施形態を示す断面模式図。

【図12】図11の発光素子の、第一の変形例を示す断面模式図。

【図13】図11の発光素子の、第二の変形例を示す断面模式図。

【図14】本発明に係る発光素子の第四の実施形態を示す断面模式図。

【図15】同じく第五の実施形態を示す断面模式図。

【図16】同じく第六の実施形態を示す断面模式図。

【図17】タイプI型バンドラインナップの接合構造を用いた発光素子のバンド模式図。

【図18】図16の発光素子の、製造工程の一例を示す説明図。

【図19】本発明の発光素子を貼り合せ方式により製造する方法の一例を示す工程説明図。

【図20】本発明の発光素子の作用説明図。

【図21】本発明の可視光発光装置の原理説明図。

【図22】本発明の可視光発光装置を照明装置として構成した第一の例を示す断面模式図。

【図23】同じく第二の例を示す断面模式図。

【図24】同じく第三の例を示す断面模式図。

【図25】同じく第四の例を示す断面模式図。

【図26】本発明の可視光発光装置を用いた表示装置の原理説明図。

【図27】本発明に係る発光素子の第七の実施形態を示す断面模式図。

【図28】図28の発光素子の、製造工程の一例を示す説明図。

【図29】本発明の可視光発光装置を照明装置として構成した第二の例を示す断面模式図。

【図30】本発明の可視光発光装置を照明装置として構成した第三の例を示す断面模式図。

【図31】本発明の可視光発光装置を表示装置として構成した第一の例を示す模式図。

【図32】MOVPE法によりMgZnO層を形成する装置の一例を概念的に示す図。

【符号の説明】

1, 98~106, 200, 201 発光素子

2 p型Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O層（p型クラッド層）

3 InGa<sub>N</sub>活性層

4 n型AlGa<sub>N</sub>層（n型クラッド層）

10 サファイア基板

11 Ga<sub>N</sub>バッファ層

12, 25 透明導電材料層（保護層）

13 金属電極

20, 24 p型AlGaIn<sub>N</sub>層（保護層：電流拡散層）

21 金属電極

22 金属反射層（保護層）

23 金属電極

33 活性層

34 n型クラッド層

35 保護層

52 p型Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O層（p型クラッド層）

53 Mg<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>O活性層

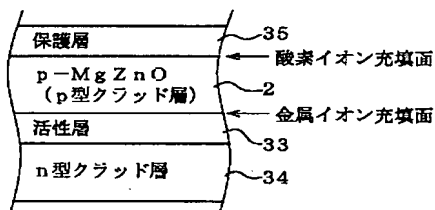
54 n型Mg<sub>z</sub>Zn<sub>1-z</sub>O層（n型クラッド層）

202 p型クラッド層

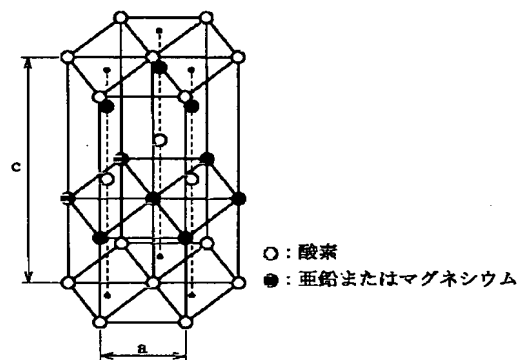
203, 203' 活性層  
 204 n型クラッド層  
 209 透明基盤 (基体)  
 210 蛍光体層

250~252, 260, 261 可視光発光装置 (照明装置)  
 262 可視光発光装置 (表示装置)

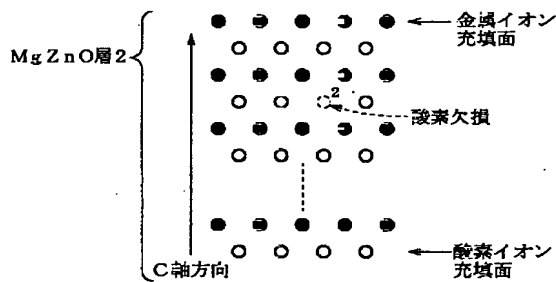
【図1】



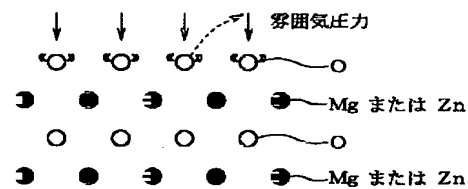
【図2】



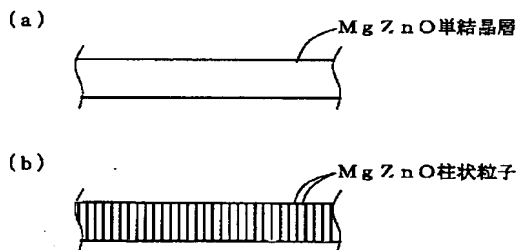
【図3】



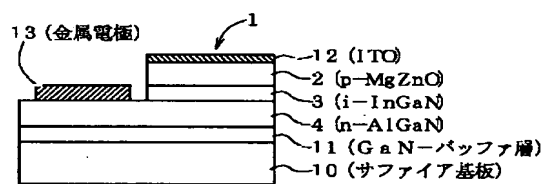
【図4】



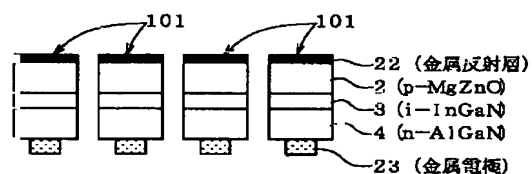
【図5】



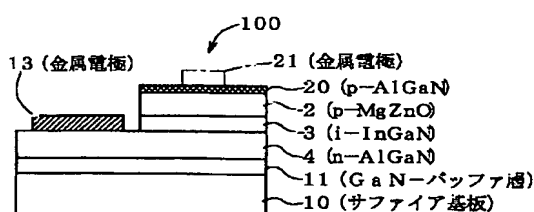
【図6】



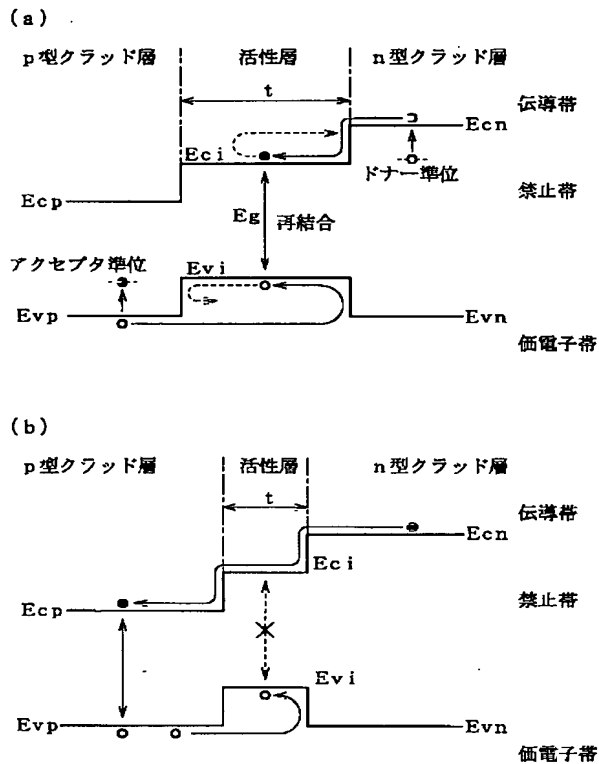
【図11】



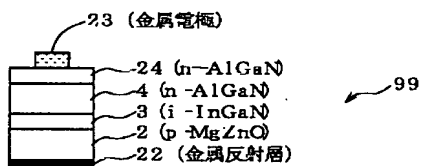
【図7】



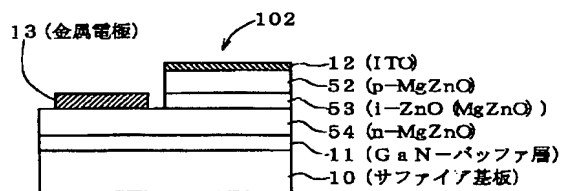
【図8】



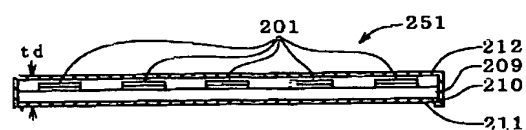
【図12】



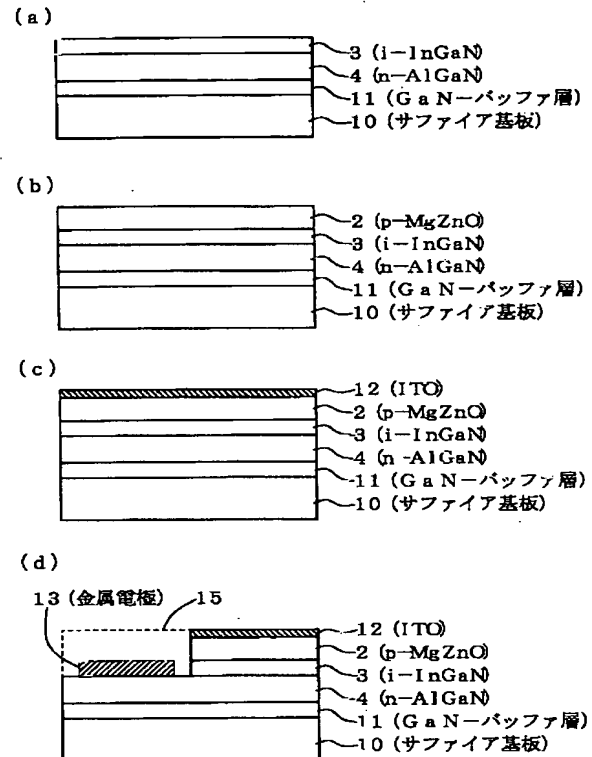
【図14】



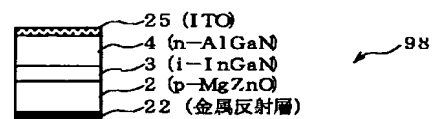
【図24】



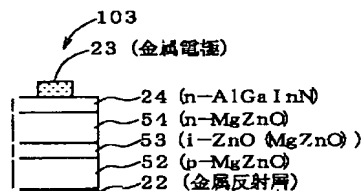
【図9】



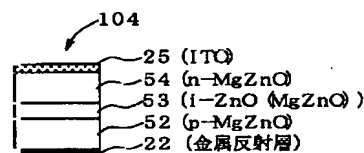
【図13】



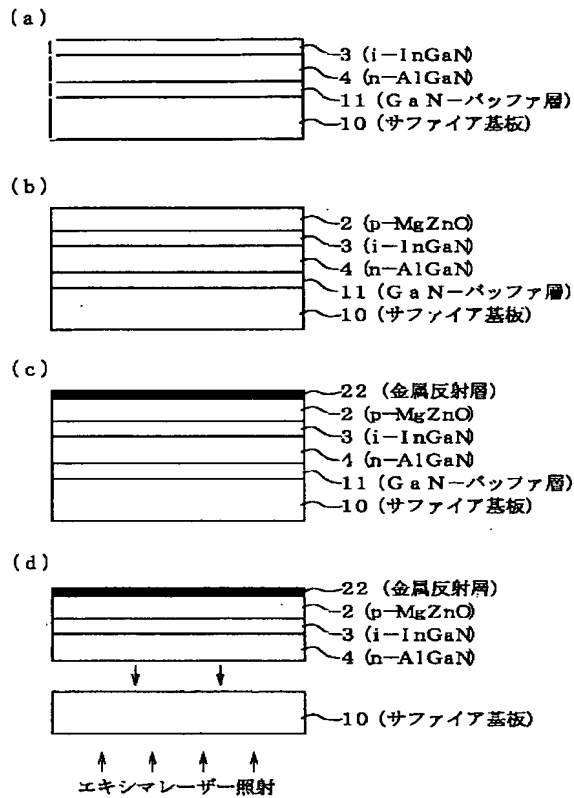
【図15】



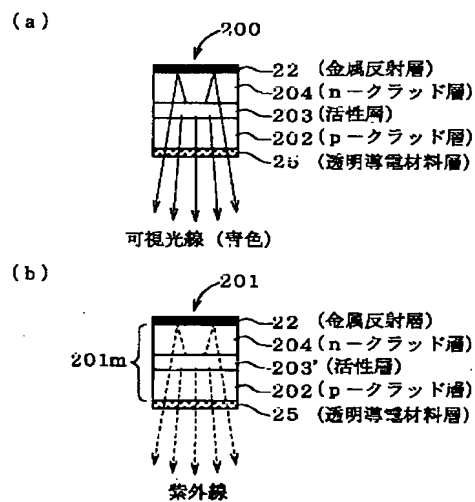
【図16】



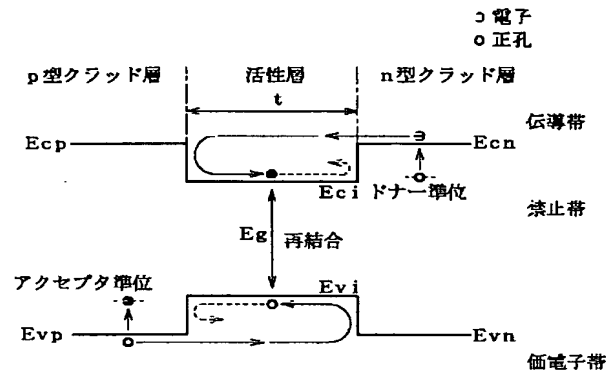
【図10】



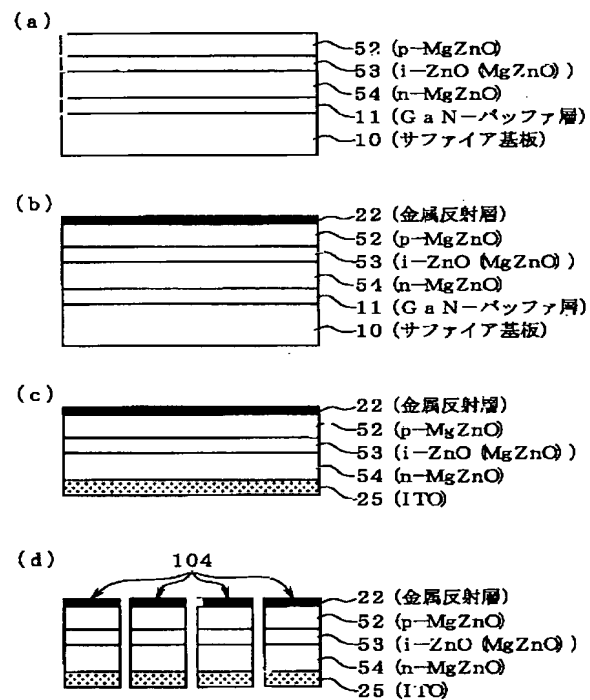
【図20】



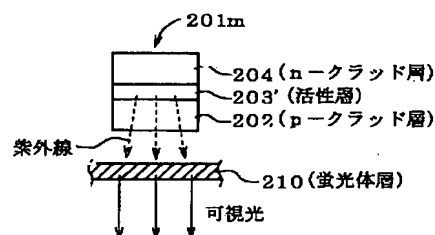
【図17】



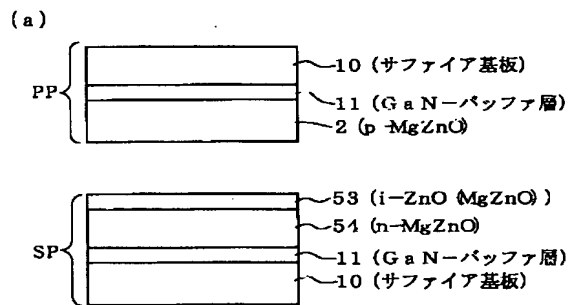
【図18】



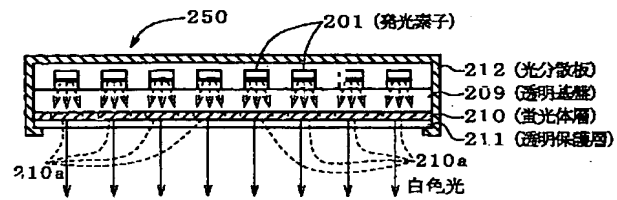
【図21】



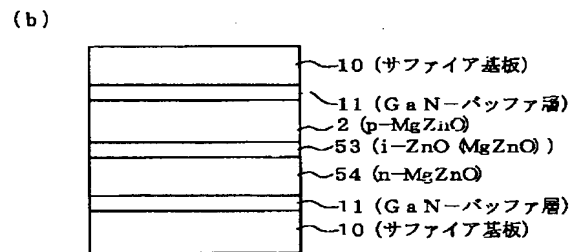
【図19】



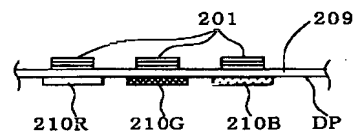
【図22】



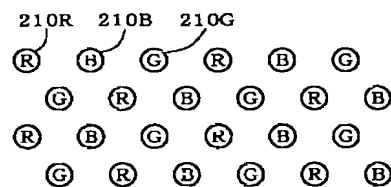
【图 26】



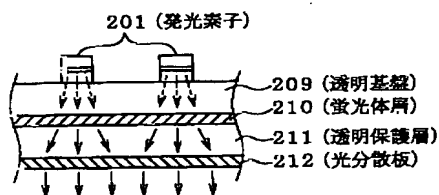
(a)



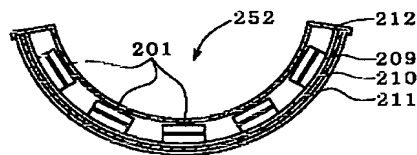
(b)



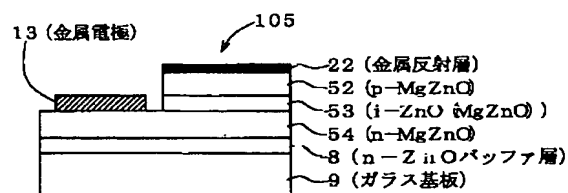
【图23】



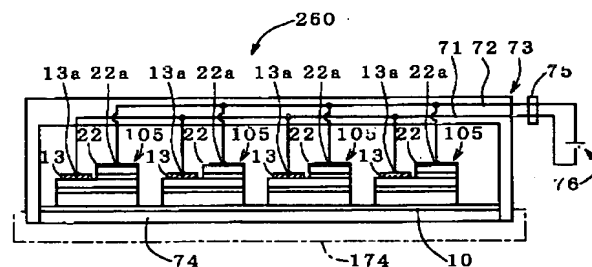
【例25】



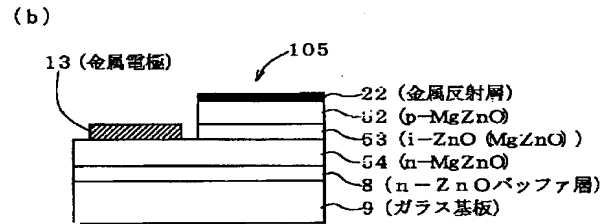
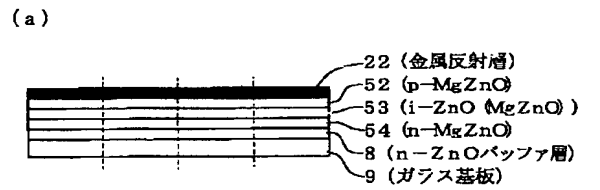
【図27】



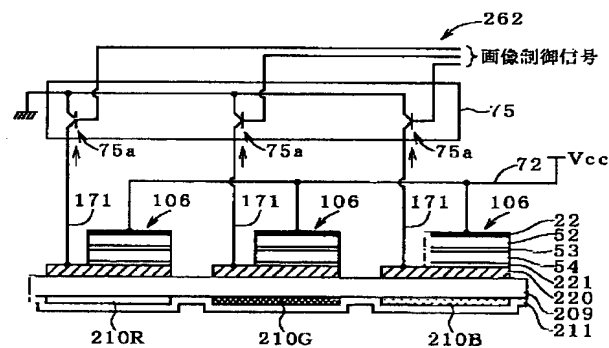
【図29】



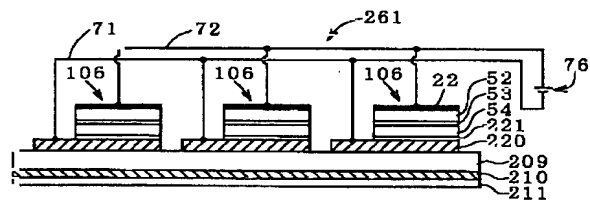
【図28】



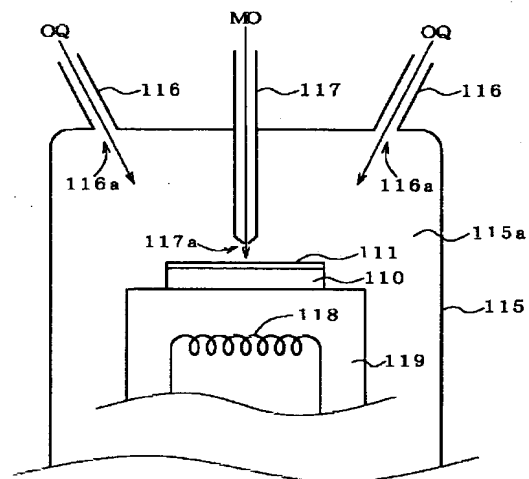
【図31】



【図30】



【図32】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C09K 11/55  
11/62  
H01L 21/205  
H05B 33/10  
33/14

識別記号

CPB  
CQF

FI

C09K 11/55  
11/62  
H01L 21/205  
H05B 33/10  
33/14

(参考)

CPB  
CQF

Z

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB04 AB06 AB18  
CA00 CA01 CA05 CB01 CC01  
DA02 DC02 DC04 DC05 EC00  
FA00 FA01  
4G047 AA04 AB01 AB04 AB05 AC03  
AD02  
4H001 CC14 XA07 XA08 XA12 XA30  
XA31 XA49  
5F041 CA04 CA05 CA12 CA34 CA40  
CA41 CA46 CA49 CA57 CA65  
CA66 CA82 CA85 CA88 CB15  
EE25 FF01  
5F045 AA04 AB22 AC19 AE23 AE25  
CA10 DA53 DA63 DA64